

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL

Bruna Chyoshi

REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E DE CONTAMINANTES DE
INTERESSE EMERGENTE DE EFLUENTE SINTÉTICO EM BIORREATOR
ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIZADO COM MEMBRANAS

Santo André

2019

Bruna Chyoshi

REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E DE CONTAMINANTES DE
INTERESSE EMERGENTE DE EFLUENTE SINTÉTICO EM BIORREATOR
ANAERÓBIO DE LEITO FLUIDIZADO COM MEMBRANAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental com ênfase em Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil

Coorientadora: Profa. Dra. Lúcia Helena Gomes
Coelho

Santo André

2019

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Chyoshi, Bruna

Remoção de matéria orgânica e de contaminantes de interesse emergente de efluente sintético em biorreator anaeróbio de leito fluidizado com membranas / Bruna Chyoshi. — 2019.

118 fls.

Orientador: Eduardo Lucas Subtil

Coorientadora: Lúcia Helena Gomes Coelho

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2019.

1. 17α -etinilestradiol. 2. 17β -estradiol. 3. Amoxicilina. 4. Diclofenaco. 5. Mecanismos de remoção. I. Subtil, Eduardo Lucas. II. Coelho, Lúcia Helena Gomes. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2019. IV. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).

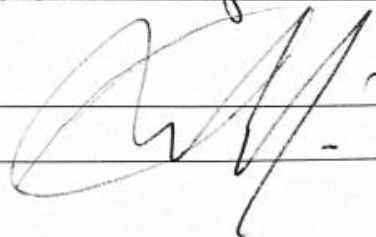
Santo André/SP

10 de outubro de 2019

Assinatura do(a) autor(a):

bruna chaves

Assinatura do(a) orientador(a):



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO****Fundação Universidade Federal do ABC**

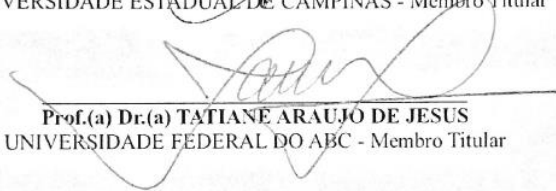
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata, BRUNA CHYOSHI realizada em 11 de Julho 2019:



Prof.(a) Dr.(a) ADRIANO LUIZ TONETTI
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - Membro Titular



Prof.(a) Dr.(a) TATIANE ARAUJO DE JESUS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) JOSÉ CARLOS MIERZWA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) RODRIGO DE FREITAS BUENO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Suplente



Prof.(a) Dr.(a) EDUARDO LUCAS SUBTIL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

Dedico aos meus pais, Nanci, Mauro e Elaine,
aos meus irmãos, Amanda e Pedro,
e ao meu companheiro Felipe,
por todo amor, incentivo e confiança.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao Professor Doutor Eduardo Lucas Subtil pela inestimável orientação, confiança, dedicação, paciência, por compartilhar seu conhecimento comigo e me proporcionar um grande crescimento acadêmico e pessoal com a realização deste trabalho.

Agradeço muitíssimo à Professora Doutora Lúcia Helena Gomes Coelho pela coorientação indispensável para que este trabalho acontecesse, pelas valiosas contribuições, por toda atenção, aprendizado, por expandir o olhar para outras áreas e despertar um novo interesse.

Agradeço aos meus pais, Nanci e Mauro, pelo amor incondicional, incentivo e acolhimento durante o período de mestrado. E aos meus irmãos, Amanda e Pedro, e à minha madrastra, Elaine, por todo amor e carinho.

Agradeço ao meu noivo, Felipe, pelo amor, apoio e companheirismo ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor Adriano Luiz Tonetti e à Professora Doutora Tatiane Araújo de Jesus por aceitarem o meu convite e participarem da minha banca de qualificação e de defesa, trazendo contribuições riquíssimas a este trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor José Carlos Mierzwa e ao Professor Doutor Rodrigo de Freitas Bueno por aceitarem o meu convite e participarem da minha banca de qualificação e de defesa como professores suplentes.

Agradeço a todos os meus amigos de curso e de laboratório pela parceria e por deixar os meus dias mais alegres. Agradeço, especialmente à Aldrey, à Jamile, à Anna, ao Leonardo, à Milena, à Carol, à Ana Carolina, ao Rodrigo e ao Oscar, pelas nossas conquistas diárias e pela força nos momentos de dificuldade.

Agradeço à Rafaela, ao Rafael, ao Ailton e ao Rubens pelo auxílio e contribuição nesta pesquisa.

Agradeço à Universidade Federal do ABC, que me proporcionou realizar o mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental com bolsa de estudo.

Agradeço ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais pela contribuição essencial a minha formação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Como se não fosse um tempo em que já fosse impróprio se dançar assim,
Ela teimou e enfrentou o mundo se rodopiando ao som dos bandolins.”

Bandolins - Oswald Montenegro

RESUMO

O biorreator anaeróbio de leito fluidizado com membrana (AFMBR - *anaerobic fluidized bed membrane biorreactor*) é uma tecnologia que vem sendo estudada para o tratamento de efluentes para fins de reúso. Este sistema tem como característica principal o uso de material suporte para o desenvolvimento de biofilme, o qual se mantém suspenso no reator pela velocidade ascendente do fluido, que contribui com menor formação de depósito nas membranas. Além disso, tem potencial de degradar e remover contaminantes de interesse emergente (CE), alguns dos quais não são removidos completamente nas estações de tratamento convencionais, os quais podem ser tóxicos. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo principal avaliar a remoção de matéria orgânica e de CE (17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, diclofenaco e amoxicilina) em AFMBR no tratamento de efluente sintético em diferentes TDH, bem como investigar os mecanismos de remoção dos CE e os níveis de fitotoxicidade do efluente. O experimento foi dividido em 3 fases: (1) ausência de CE e TDH = 12 h; (2) presença de CE e TDH = 12 h e; (3) presença de CE e TDH = 6 h. A análise dos CE foi realizada por LC-MS. A avaliação dos níveis de fitotoxicidade do efluente foi realizada por meio de bioensaios de germinação com sementes de alface e mostarda. Os dados foram submetidos aos testes estatísticos de *Kruskal-Wallis*, *Moods Median* e *Tukey*. Os resultados demonstraram que o sistema operou em condições anaeróbias adequadas em todas as fases, mesmo com a introdução dos CE durante a Fase 2. O AFMBR se mostrou eficiente para a remoção de matéria orgânica, com valores médios em torno de 95% para a DQO e DBO_{5,20}. A eficiência de remoção dos CE nas Fases 2 e 3 foram, respectivamente, 90 % e 82 % para o diclofenaco, 71 % e 70 % para o 17 β -estradiol, 37 % e 52 % para o 17 α -etinilestradiol e, 11 % e 23 % para a amoxicilina. Não foram identificadas diferenças significativas entre as eficiências de remoção dos CE com a mudança do TDH de 12 h para 6 h. O mecanismo que teve maior contribuição para a remoção dos CE foi a biodegradação e parcelas não quantificadas, seguido do processo de sorção. Acredita-se que a hidrofobicidade dos compostos tenha influenciado a remoção por esses dois mecanismos. Os mecanismos de hidrólise, fotólise e retenção pela membrana tiveram contribuições desprezíveis para a remoção dos CE. Quanto à fitotoxicidade, observou-se efeito inibitório do crescimento das raízes de alface e mostarda com a introdução dos CE. Em relação ao índice de germinação, o efeito inibitório somente foi observado nas sementes de mostarda nas Fases 2 e 3.

Palavras-chave: 17 α -etinilestradiol; 17 β -estradiol; amoxicilina; biorreator anaeróbio com membranas; diclofenaco; fitotoxicidade; mecanismos de remoção.

ABSTRACT

Anaerobic fluidized bed membrane biorreactor (AFMBR) is a technology that has been studied for the treatment of effluents for reuse purposes. This system has as a differential feature the use of a support material for biofilm development, suspended in the reactor by the upward velocity of the fluid, which also provides less deposit formation in the membranes. In addition, it has the potential to remove contaminants of emerging concern (CEC), some of which are not completely removed in conventional treatment plants, which can be toxic. In this context, the present study aimed to evaluate the removal of organic matter and CEC (17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol, diclofenac and amoxicillin) in AFMBR for the treatment of synthetic effluent in different HRT, as well as to investigate removal mechanisms of CEC and the phytotoxicity levels of the effluent. The experiment was divided into 3 Phases: (1) absence of CEC and HRT = 12h; (2) presence of CEC and HRT = 12h and; (3) presence of CEC and HRT = 6h. Analysis of CEC was performed by LC-MS. The effluent phytotoxicity levels were evaluated by germination bioassays with lettuce and mustard seeds. Data were submitted to Kruskal-Wallis, Mood's Median and Tukey statistical tests. Results showed that system operated under adequate anaerobic conditions in all phases, even with the introduction of CEC during Phase 2. AFMBR was efficient for removal of organic matter, with average values around 95% for COD and BOD_{5,20}. The removal efficiency of CEC in Phases 2 and 3 were, respectively, 90% and 82% for diclofenac, 71% and 70% for 17 β -estradiol, 37% and 52% for 17 α -ethinylestradiol and 11% and 23% for amoxicillin. No significant differences were identified between the removal efficiencies of the CEC when HRT changed from 12 h to 6 h. The mechanism with greatest contributed to the removal of CEC was biodegradation and unquantified plots, followed by sorption process. The hydrophobicity of compounds is believed to have influenced their removal by these two mechanisms. Hydrolysis, photolysis and membrane retention mechanisms were negligible to removal of CEC. Regarding phytotoxicity, an inhibitory effect of lettuce and mustard root growth was observed with the introduction of CEC. Regarding germination index, inhibitory effect was only observed in mustard seeds in Phases 2 and 3.

Keywords: 17 α -ethinylestradiol; 17 β -estradiol; amoxicillin; anaerobic membrane bioreactor; diclofenac; phytotoxicity; removal mechanisms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Contaminantes de interesse emergente, poluentes orgânicos persistentes (POP) e poluentes prioritários (PP) e suas regulações específicas.....	28
Figura 2 - Fontes e destinos dos contaminantes de interesse emergente.....	29
Figura 3 - Estrutura molecular dos contaminantes de interesse emergente estudados.	36
Figura 4 - Tipos de membrana, intervalos de tamanho de poro e representação dos contaminantes da água removidos por cada tamanho de poro.	42
Figura 5 - Esquema de combinações do processo MBR.	43
Figura 6 - Documentos publicados no Scopus sobre AnMBR por ano.....	45
Figura 7 - Documentos publicados no Scopus sobre AnMBR por país ou território.	46
Figura 8 - Mecanismos de remoção de contaminantes de interesse emergente em AnMBR.....	47
Figura 9 - Esquemas alternativos de fluxo integrado de AnMBR.....	48
Figura 10 - Esquema de um AFMBR.....	49
Figura 11 - Esquema de um AFMBR de dois estágios.....	49
Figura 12 - Descrição geral da pesquisa.....	52
Figura 13 - a) Esquema e b) foto do sistema piloto de AFMBR.....	53
Figura 14 - Foto do material suporte poliuretano utilizado no AFMBR.....	54
Figura 15 - Foto das membranas utilizadas no AFMBR.....	54
Figura 16 - Exemplo de cromatograma do EE2, E2, e diclofenaco da alimentação.	62
Figura 17 - Exemplo de cromatograma do EE2, E2, e diclofenaco do permeado.....	62
Figura 18 - Fluxograma da análise dos contaminantes de interesse emergente na fase do lodo...	65
Figura 19 - Sementes de alface e mostarda, respectivamente.	68
Figura 20 - Disposição das sementes de alface e mostarda, respectivamente, nas placas de Petri.	68
Figura 21 - Variação temporal de SST e SSV (mg L ⁻¹) durante o período de monitoramento.	73
Figura 22 - Variação de SST e SSV (mg L ⁻¹) entre as Fases 1, 2 e 3. Fonte: Autora (2018).....	73
Figura 23 - Variação temporal de temperatura (°C) durante o período de monitoramento.	74
Figura 24 - Variação temporal de pH durante o período de monitoramento.....	75
Figura 25 - Variação temporal de alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹) durante o período de monitoramento.	75

Figura 26 - Variação temporal de permeabilidade ($L \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) durante o período de monitoramento.....	78
Figura 27 - Variação temporal de PTM (bar) durante o período de monitoramento.....	78
Figura 28 - Variação temporal do fluxo a 20°C ($L \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) durante o período de monitoramento.....	79
Figura 29 - Variação temporal de cor (uC) durante o período de monitoramento.	80
Figura 30 - Variação de cor (uC) entre as Fases 1, 2 e 3.....	80
Figura 31 - Variação temporal de turbidez (UNT) durante o período de monitoramento.....	81
Figura 32 - Variação de turbidez (UNT) entre as Fases 1, 2 e 3.	81
Figura 33 - Variação temporal de DQO (mg L^{-1}) durante o período de monitoramento.	83
Figura 34 - Variação de DQO (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.....	84
Figura 35 - Variação temporal de $\text{DBO}_{5,20}$ (mg L^{-1}) durante o período de monitoramento.	84
Figura 36 - Variação de $\text{DBO}_{5,20}$ (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.....	85
Figura 37 - Variação temporal de COD (mg L^{-1}) durante o período de monitoramento.....	85
Figura 38 - Variação de COD (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.	86
Figura 39 - Variação temporal de fósforo total (mg L^{-1}) durante o período de monitoramento. ..	89
Figura 40 - Variação de fósforo total (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.	89
Figura 41- Variação temporal de nitrogênio (mg L^{-1}) da alimentação durante o período de monitoramento.....	91
Figura 42 - Variação temporal de nitrogênio (mg L^{-1}) do permeado durante o período de monitoramento.....	91
Figura 43- Variação de nitrogênio (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.	92
Figura 44 - Variação temporal de (a) EE2, (b) E2, (c) diclofenaco e (d) amoxicilina ($\mu\text{g L}^{-1}$) da alimentação e do permeado durante o período de monitoramento.	94
Figura 45 - Eficiência de remoção dos contaminantes de interesse emergente.....	94
Figura 46 - Contribuição dos mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente.	98
Figura 47 - Exemplo das sementes de alface germinadas.	102
Figura 48 - Número de germinação das sementes de a) alface e b) mostarda durante as Fases 1, 2 e 3.	103
Figura 49 - Comprimentos das raízes germinadas das sementes de a) alface e b) mostarda durante as Fases 1, 2 e 3.	104

Figura 50 - Índice de germinação das sementes de a) alface e b) mostarda durante as Fases 1, 2 e 3.	105
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais contaminantes de interesse emergente (naturais e sintéticos) presentes em águas residuárias.....	30
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos contaminantes de interesse emergente estudados...	37
Tabela 3 - Eficiência de remoção de contaminantes de interesse emergente pelo tratamento convencional de lodos ativados em estações de tratamento de água de reúso (ETAR).	40
Tabela 4 - Eficiências de remoção de contaminantes de interesse emergente pelas tecnologias avançadas de tratamento de efluentes.....	44
Tabela 5 - Composição do esgoto sintético na solução concentrada de preparo.....	56
Tabela 6 - Parâmetros monitorados no AFMBR.	60
Tabela 7 – Gradiente de eluição do método para quantificação de 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, diclofenaco.....	61
Tabela 8 – Gradiente de eluição do método para quantificação de amoxicilina.	62
Tabela 9 - Classificação qualitativa de fitotoxicidade.....	69
Tabela 10 - Valores de pH, temperatura, vazão, PTM, fluxo a 20°C e permeabilidade monitorados na Etapa 1.	70
Tabela 11 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP) e número de dados (n) de TDH, vazão, SST, SSV, COV e ORP monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.....	71
Tabela 12 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP) e número de dados (n) de alcalinidade, pH e temperatura monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.	71
Tabela 13 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP) e número de dados (n) de PTM, fluxo a 20°C e permeabilidade monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.....	76
Tabela 14 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de cor e turbidez monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.	79
Tabela 15 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de DQO, DBO _{5,20} e COD monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.	83
Tabela 16 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de fósforo total monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.	88
Tabela 17 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de NT, NA, NO, N-NO ₃ ⁻ e N-NO ₂ ⁻ monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.	90

Tabela 18 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de concentração dos contaminantes de interesse emergente durante as Fases 2 e 3.....	93
Tabela 19 - Eficiências de remoção dos contaminantes de interesse emergente encontradas na literatura em sistemas AnMBR.....	96
Tabela 20 - Concentração e eficiência dos mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente.....	97
Tabela 21 – Taxa de remoção específica para biodegradação e capacidade de sorção dos contaminantes de interesse emergente.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

μg	Micrograma
θ_c	Idade do lodo
ϕ_{sat}	Solubilidade em água
AED	Análise exploratória de dados
AGV	Ácidos graxos voláteis
ANOVA	Análise de variância
AFBR	Biorreator anaeróbico de leito fluidizado (<i>Anaerobic fluidized biorreator</i>)
AFMBR	Biorreator anaeróbico de leito fluidizado com membranas (<i>Anaerobic fluidized membrane biorreator</i>)
AnMBR	Biorreator anaeróbico com membranas (<i>Anaerobic membrane biorreator</i>)
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
CE	Contaminante de interesse emergente
CEC	<i>Contaminant of emerging concern</i>
CH_4	Metano
cm	Centímetro
CO_2	Dióxido de Carbono
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
COV	Carga orgânica volumétrica
CV	Coefficiente de variação
d	Dia
$\text{DBO}_{5,20}$	Demanda bioquímica de oxigênio
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda química de oxigênio
E2	17 β -estradiol
ED	Eletrodialise
EE2	17 α -etinilestradiol
EFS	Extração da fase sólida
ETE	Estação de tratamento de efluente
ETAR	Estação de tratamento de água de reuso
g	Grama
h	Hora
IG	Índice de germinação
Kd	Coefficiente de distribuição sólido-água
kg	Quilograma
K_H	Constante de Henry
K_{oc}	Coefficiente de partição carbono orgânico-água
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
L	Litro
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas

LMH	Litro por metro quadrado por hora
LOEC	Concentrações mínimas com efeito observado
m	Metro
máx	Máximo
MBR	Biorreator com membranas (membrane biorreactor)
méd	Média
MF	Microfiltração
mín	Mínimo
mL	Mililitro
MM	Massa molecular
n	Número de dados
N	Nitrogênio
NF	Nanofiltração
NH ₃	Amônia
N-NO ₂	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃	Nitrogênio na forma de nitrato
ng	Nanograma
OD	Oxigênio dissolvido
OD	Osmose direta
OR	Osmose reversa
Pa	Pascal
PCP	Produtos de cuidados pessoais
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de dissociação ácida
pK _{oc}	Logaritmo do coeficiente de partição carbono orgânico-água
pK _{ow}	Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água
POP	Poluente orgânico persistente
PP	Poluente prioritário
ONU	Organização das Nações Unidas
O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozônio
OMBR	Osmotic membrane bioreactor
ORP	Potencial de óxido redução
POA	Processo oxidativo avançado
PP	Poluente prioritário
PTM	Pressão transmembrana
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
Q	Vazão
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TRS	Tempo de retenção sólidos
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente

uC	Unidade de cor
UF	Ultrafiltração
UFABC	Universidade Federal do ABC
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
UV	Ultravioleta
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
V	Volt
Y	Produção de biomassa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS.....	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
	3.1 Poluição por contaminantes de interesse emergente.....	26
	3.1.1 Mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente	30
	3.1.2 Efeitos ecotoxicológicos e implicações para a saúde	33
	3.2 Caracterização dos contaminantes de interesse emergente estudados	35
	3.3 Processos de tratamento aplicados à remoção de contaminantes de interesse emergente ...	38
	3.3.1 Processos convencionais	38
	3.3.2. Tecnologias avançadas	40
	3.3.2.1 Biorreatores anaeróbios com membranas	44
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
	4.1 Estrutura geral da pesquisa	51
	4.2 Unidade piloto do AFMBR.....	52
	4.2.1 Descrição do sistema experimental	52
	4.2.2 Aclimação, partida e estabilização do sistema AFMBR	54
	4.2.3 Efluente sintético.....	55
	4.3 Monitoramento da operação do sistema AFMBR	57
	4.4 Métodos analíticos	58
	4.4.1 Análises físico-químicas	58
	4.5 Análise das contribuições dos mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente	63
	4.5.1 Processo físico químico.....	63
	4.5.2 Processo biológico.....	63
	4.6 Análise de fitotoxicidade	67
	4.7 Análise estatística.....	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
	5.1 Aclimação, partida e estabilização do sistema AFMBR	70

5.2	Condição operacional do AFMBR	70
5.3	Desempenho hidráulico das membranas	76
5.4	Avaliação da qualidade do efluente	79
5.4.1	Avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez	79
5.4.2	Avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica	82
5.4.3	Avaliação da eficiência de remoção de nutrientes	88
5.4.4	Avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes de interesse emergente e seus mecanismos de remoção.....	93
5.4.5	Avaliação da fitotoxicidade.....	102
6	CONCLUSÕES	106
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios para o século XXI é dispor de recursos ambientais suficientes para toda a população global, tal como a água. Estima-se que em 2050 o planeta esteja com cerca de nove bilhões de habitantes, o que acarretará em aumento na demanda de água em 55% para suprir um aumento de 80% em energia e de 60% em alimentos (ONU, 2015). A interdependência e a inter-relação entre a água, energia e alimentos, significam que a crise em um setor pode rapidamente se difundir aos demais e, assim, causar graves ramificações ecológicas, econômicas, sociais e políticas. Neste cenário, onde um recurso afeta o outro, é necessária uma abordagem integrada e intersetorial dos recursos, incentivando as inovações tecnológicas como meio de melhorar a segurança global destes setores.

Por esta razão, a seleção de novos sistemas de tratamento de efluentes não pode mais considerar apenas a eficiência de remoção de contaminantes e poluentes, mas deve, também, ponderar a capacidade de recuperação dos recursos úteis presentes nesses efluentes (água, energia e nutrientes). Tornando-se uma prática indispensável para a gestão sustentável dos recursos hídricos nos próximos anos (SUBTIL *et al.*, 2016).

Historicamente, os processos anaeróbios têm se mostrado uma alternativa sustentável para o tratamento de águas residuárias, sendo extensivamente estudados e utilizados por décadas (CAMPOS, 1999; CORNELISSEN *et al.*, 2001; SKOUTERIS *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2013; XIAO *et al.*, 2017). O processo é caracterizado pelo lento crescimento da biomassa, baixo consumo de energia, menor geração de lodo e potencial de recuperação de energia devido à geração de metano (BERKESSA *et al.*, 2018; CHARFI *et al.*, 2018). No entanto, há várias limitações relacionadas ao processo de digestão anaeróbica. Por exemplo, o metano, se não for devidamente coletado, pode escapar para a atmosfera e agravar o aquecimento global. Além disso, apenas o tratamento anaeróbio é geralmente insuficiente para atender os padrões de emissão de efluentes para Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos em suspensão e nutrientes (especialmente nitrogênio). Por último, o efluente produzido possui aplicação restrita para o reúso de água, necessitando um tratamento complementar.

Diante de tal cenário, os biorreatores anaeróbios com membranas (AnMBR – *anaerobic membrane bioreactor*) surgiram, nos últimos anos, como uma das opções mais promissoras e potencialmente sustentáveis para o tratamento de águas residuárias e recuperação de recursos, devido às vantagens significativas sobre o tratamento anaeróbio convencional e, também, sobre os Biorreatores Aeróbios com Membranas Submersas que possuem elevada demanda energética (SKOUTERIS *et al.*, 2012).

A tecnologia de AnMBR refere-se à integração do processo biológico anaeróbio com o de separação por membranas. A utilização das membranas é particularmente interessante para o processo anaeróbio, que depende da retenção de grande quantidade de microrganismos de crescimento lento. Os AnMBR exploram, justamente, a elevada capacidade de separação da tecnologia de membranas para eliminar os problemas de retenção de biomassa presentes nos sistemas anaeróbios. Como resultado desta combinação, é possível obter um efluente com baixas concentrações de material orgânico, sólidos em suspensão e organismos patogênicos (CHARFI *et al.*, 2018).

Contudo, a ocorrência de depósitos nas membranas é considerada um dos grandes desafios para os AnMBR. Tal fenômeno, conhecido como *fouling*, pode ser caracterizado pelo decréscimo no desempenho da membrana, resultante da deposição de sólidos suspensos ou dissolvidos sobre a superfície interna, externa ou nos poros. Adicionalmente, a formação do *fouling* compromete a performance do processo de tratamento, uma vez que a aderência de compostos à membrana aumenta a resistência ao fluxo permeado, exige maior consumo de energia devido a maior pressão transmembrana (PTM), requer limpezas químicas mais frequentes das membranas ou mesmo trocá-las (LIN *et al.*, 2013).

Uma tecnologia com potencial para o tratamento de esgoto sanitário, sobretudo para fins de reúso de água, é a integração do reator anaeróbio de leito fluidizado (AFBR) com o processo de separação por membranas, resultando no biorreator anaeróbio de leito fluidizado com membrana (AFMBR – *anaerobic fluidized membrane bioreactor*). As características do AFBR são particularmente interessantes para o processo de separação por membranas, uma vez que tal sistema é operado em fluxo ascendente e com material suporte para o desenvolvimento de biofilme, sendo necessário manter elevada velocidade ascensional para a expansão do leito. Essa condição operacional resulta, em geral, em menor propensão à formação de depósitos nas membranas

quando comparado com outros AnMBR (ASLAM; KIM, 2017). Deste modo, a configuração do AFMBR, com o uso de um sistema de membranas submersas acoplado ao biorreator, é vantajosa pela sua capacidade de produzir efluentes de alta qualidade e com baixa pegada ecológica (KIM *et al.*, 2011; DUTTA *et al.*, 2014).

Além da necessidade de recuperação de recursos presentes nas águas residuárias, existe uma preocupação crescente quanto à ocorrência de alguns compostos químicos, denominados contaminantes de interesse emergente (CE) em esgotos domésticos, corpos d'água e outras matrizes ambientais. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) os definiu como poluentes não incluídos em programas de monitoramento de rotina que podem ser candidatos à futura regulamentação dependendo de sua (eco)toxicidade, efeitos potenciais à saúde, percepção pública e frequência de ocorrência no meio ambiente (USEPA *et al.*, 2008). Incluem-se neste grupo os fármacos – tais como: antibióticos, reguladores lipídicos, analgésicos e anti-inflamatórios – e os hormônios naturais e sintéticos, sendo que parte desses compostos são considerados desreguladores endócrinos por interferirem no equilíbrio do sistema endócrino de animais e seres humanos. Além disso, recebem atenção especial devido à evidência de que sua presença no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos aos organismos expostos, mesmo em baixas concentrações (da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}). Muitas destas substâncias não são removidas nos processos de tratamento de efluentes convencionais e não são degradadas naturalmente. Portanto, surge a necessidade de adaptações e aprimoramentos nos sistemas de tratamento para aumentar a taxa de remoção desses contaminantes a fim de melhorar a qualidade da água (AQUINO *et al.*, 2013; BILA e DEZOTTI, 2007; CERON, 2011; KOMESLI *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017).

Dentre os grupos de contaminantes de interesse emergente, o hormônio natural 17β -estradiol (E2); o hormônio sintético 17α -etinilestradiol (EE2) e; o anti-inflamatório não-esteróide diclofenaco têm sido alvo de pesquisas, pois suas concentrações mínimas com efeito observado (LOEC) de toxicidade se aproximam das concentrações encontradas em águas naturais e efluentes (FATTA-KASSINOS *et al.*, 2016). Muitas vezes, as concentrações de hormônios endógenos de estrogênio, como 17β -estradiol, superaram amplamente as concentrações dos hormônios esteróides sintéticos (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2012). Frente a isso, a União Europeia incluiu recentemente estes três compostos em sua primeira lista de vigilância, a fim de recolher dados de monitoramento para facilitar a determinação das medidas adequadas em virtude do risco que essas

substâncias constituem (UNIÃO EUROPEIA, 2013). A partir disso, nota-se que para os esgotos sanitários se tornarem parte de um sistema de recuperação e reúso de água, os impactos de seus componentes nas aplicações pretendidas devem ser considerados na concepção dos sistemas de tratamento (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2012).

No tratamento biológico de águas residuárias, a remoção de fármacos acontece principalmente por dois processos: sorção a sólidos em suspensão e biodegradação (ALVARINO *et al.*, 2018). O uso do processo de separação por membranas integrado ao processo biológico pode ser atrativo para a remoção de contaminantes de interesse emergente presentes em águas residuárias, uma vez que a membrana pode favorecer a remoção desses compostos pelos processos de sorção e biodegradação, haja vista que parte dos poluentes que é adsorvido pelo lodo (sólidos em suspensão) será retido pela membrana dentro do reator e ficará no sistema o mesmo tempo adotado para a retenção de sólidos (idade do lodo).

Nos últimos anos, vários estudos foram desenvolvidos visando avaliar a remoção de fármacos em MBR, principalmente devido ao potencial da tecnologia para recuperação e reúso de água (TAMBOSI *et al.*, 2010; WIJEKOON *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2015; PARK *et al.*, 2017). Apesar do potencial de aplicação do AnMBR, a maior parte dos estudos de remoção de contaminantes de interesse emergente e recuperação de água por processo integrado biológico e separação por membranas referem-se a biorreatores com membranas aeróbios, sendo poucos os trabalhos com AnMBR. Existe ainda uma lacuna referente à tecnologia anaeróbia associada à separação por membranas, principalmente, para remoção desse grupo de poluentes.

A aplicação de carvão ativado em biorreatores com membranas tem grande potencial de remoção de contaminantes orgânicos recalcitrantes devido a sua alta capacidade de adsorção. Entretanto, estudos mostraram que o uso do carvão ativado granular (CAG) tem caráter abrasivo e pode danificar as membranas a longo prazo e reduzir o seu tempo de vida útil (SMITH *et al.*, 2012; WU *et al.*; 2015; SHIN *et al.*, 2016). De maneira a investigar a configuração favorável do AFMBR para a remoção de contaminantes de interesse emergente, uma possibilidade é empregar este sistema com o uso de poliuretano como material suporte, uma vez que ele tem caráter não abrasivo em fluxo ascendente e permite o desenvolvimento do biofilme. Isto posto, o presente estudo tem como pressupostos que a combinação do processo anaeróbio de biofilme com o de separação por membrana do sistema AFMBR pode aumentar a remoção de material orgânico e de contaminantes

de interesse emergente. Desta forma, o sistema AFMBR se tornaria uma alternativa com excelente potencial no tratamento de águas residuárias de alta eficiência. Acredita-se, portanto, que a adoção do sistema anaeróbio com membrana para este estudo será capaz de trazer resultados relevantes no que diz respeito ao cumprimento dos desafios de sustentabilidade do setor de saneamento através de tecnologias e soluções inovadoras que possibilitem a recuperação de recursos presentes nos esgotos sanitários.

2 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo principal avaliar a remoção de matéria orgânica e de contaminantes de interesse emergente em biorreator anaeróbio de leito fluidizado com membrana no tratamento de efluente sintético.

Para alcançar este objetivo geral, pretendeu-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o efeito do material suporte inerte de poliuretano na remoção de material orgânico e de contaminantes de interesse emergente;
- Investigar os mecanismos de remoção dos poluentes de interesse emergente (17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, diclofenaco e amoxicilina);
- Avaliar a influência do tempo de detenção hidráulica na remoção de material orgânico e contaminantes de interesse emergente;
- Investigar os níveis de fitotoxicidade dos contaminantes de interesse emergente devido ao tratamento por AFMBR.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluição por contaminantes de interesse emergente

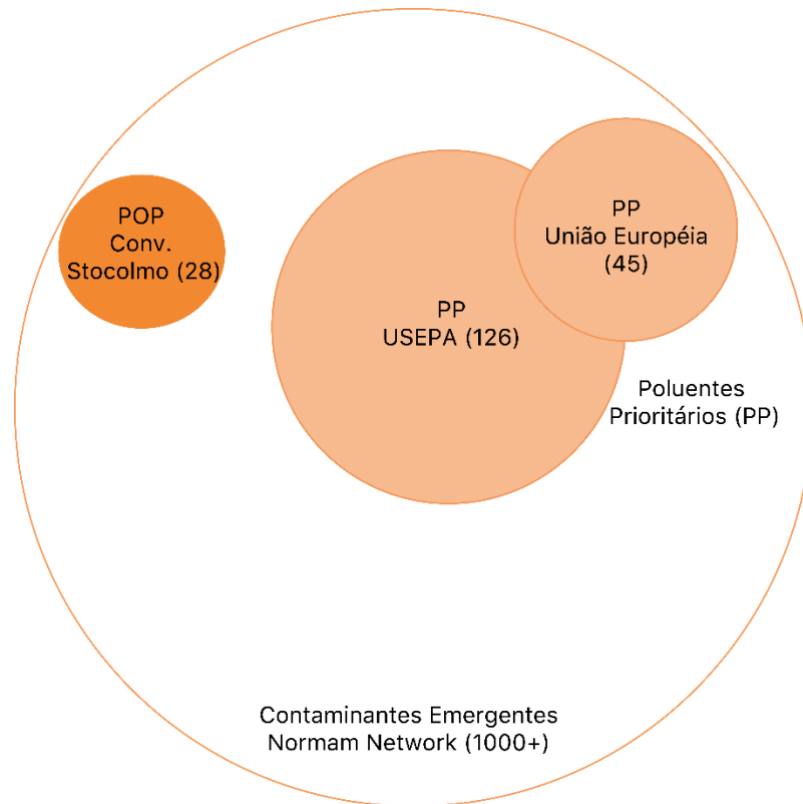
As estações de tratamento de águas residuárias convencionais têm como objetivo a remoção dos contaminantes para os níveis aceitáveis de lançamento em corpos receptores segundo as legislações ambientais. Tal fato se deve aos consequentes riscos à saúde humana e aos ecossistemas decorrentes da contaminação por águas residuárias não tratadas. As tecnologias convencionais empregadas até o momento são eficazes na remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos e organismos patogênicos, e na remoção parcial de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, e metais

pesados. No entanto, elas são insuficientes para remover um novo grupo de compostos químicos desafiadores para a sustentabilidade do saneamento ambiental, como os contaminantes de interesse emergente. (HAMZA *et al.*, 2016).

Os sistemas de águas residuárias e abastecimento público contêm uma ampla gama de constituintes químicos de origem antrópica ou natural e microrganismos, que podem causar efeitos adversos dependendo da concentração e da duração da exposição. Este grupo, com mais de 1000 substâncias, é conhecido como contaminantes de interesse emergente, cujos efeitos ecológicos e na saúde humana estão causando preocupação crescente, uma vez que as estações de tratamento convencionais não foram concebidas para removê-los.

Dentre os contaminantes de interesse emergente (Figura 1), existem os poluentes prioritários (PP), que são regulados a nível internacional e nacional devido ao seu alto risco para a vida aquática e saúde humana. A Diretiva 2013/39 da União Europeia definiu uma lista de vigilância com 45 poluentes prioritários, agrupados em substâncias únicas ou classes de substâncias a fim de estabelecer medidas para evitar os riscos envolvidos pela sua liberação no meio aquático. Os primeiros PP incluídos na lista de vigilância foram o diclofenaco, o 17 β -estradiol (E2) e o 17 α -etinestradiol (EE2) (UNIÃO EUROPEIA, 2013). Nos Estados Unidos, a USEPA regulou 126 PP, incluindo metais pesados e produtos químicos orgânicos, bem como seus métodos específicos de análise (USEPA, 2014). Além disso, os contaminantes de interesse emergente também abrangem um grupo menor de compostos, chamados poluentes orgânicos persistentes (POP), que são definidos como substâncias químicas que persistem no meio ambiente, bioacumulam-se através dos níveis tróficos e representam risco de causar efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente (CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO, 2010). A Convenção de Estocolmo listou 28 POP, classificados como pesticidas, produtos químicos industriais e subprodutos químicos não intencionais (CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO, 2017; TEODOSIU *et al.*, 2018).

Figura 1 - Contaminantes de interesse emergente, poluentes orgânicos persistentes (POP) e poluentes prioritários (PP) e suas regulações específicas.

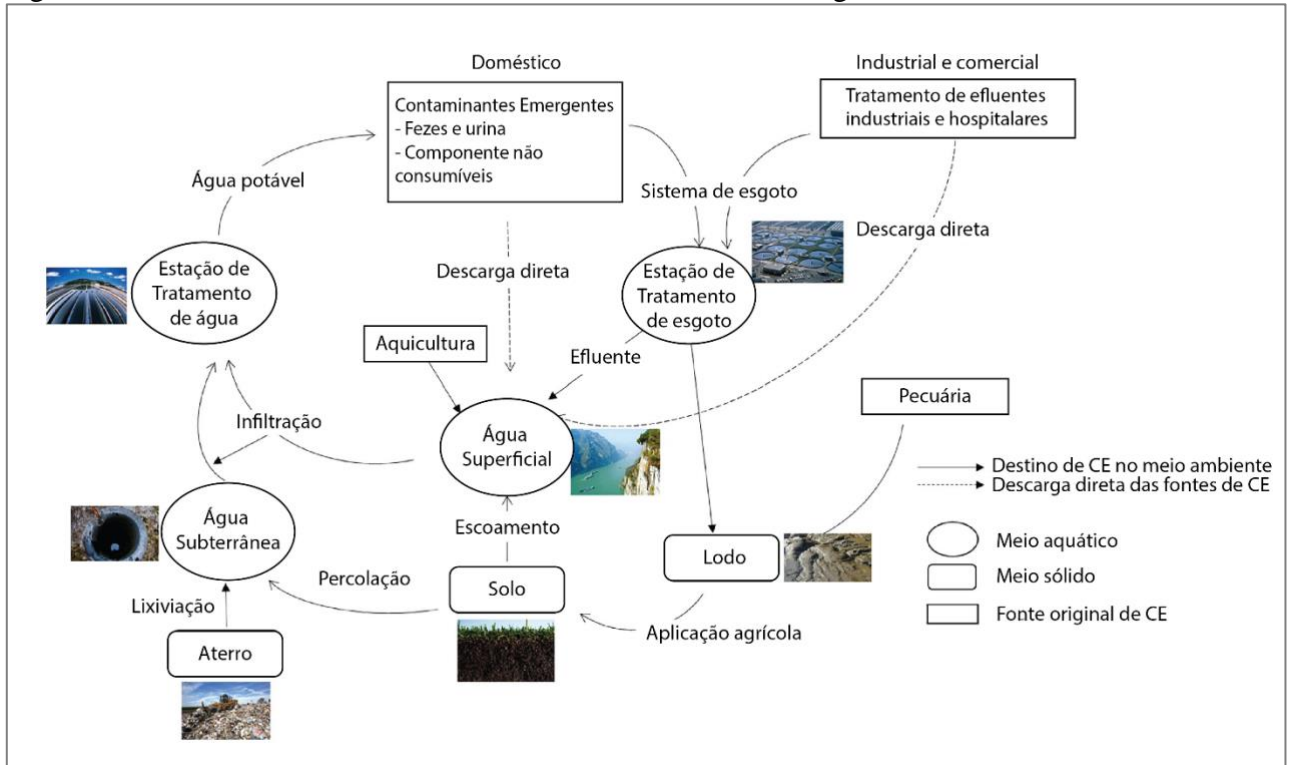


Fonte: Adaptado de Teodosiu *et al.* (2018)

Os contaminantes de interesse emergente recebem especial atenção pelo potencial risco que representam à saúde humana e ao meio ambiente mesmo em pequenas concentrações (da ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$), embora o significado toxicológico da exposição em longo prazo ainda não seja totalmente compreendido (YANG *et al.*, 2017). Contudo, o desaparecimento do composto não indica necessariamente a sua completa remoção, pois pode ter se biotransformado em subprodutos desconhecidos tão ativos ou tóxicos quanto o composto original. Essas baixas concentrações dos compostos e a ampla gama de características físico-químicas tornam as suas análises desafiadoras para os instrumentos analíticos detectá-los diretamente (HAMZA *et al.*, 2016). À medida que as técnicas analíticas se desenvolvem, novos contaminantes de interesse emergente são identificados e quantificados, bem como os seus potenciais impactos. Sabendo que existem mais de 30 milhões de compostos orgânicos, a quantidade de poluentes considerados de interesse emergente tem ampliado continuamente (METCALF e EDDY, 2016).

A poluição dos ambientes aquáticos pelos contaminantes de interesse emergente pode ocorrer por diversas vias. Conforme a Figura 2, as rotas de entrada incluem o tratamento inadequado de águas residuárias municipais, escoamento agrícola, efluentes industriais, efluentes hospitalares, aterro sanitário, armazenamento em subsuperfície de resíduos domésticos e industriais, instalações de aquicultura, entre outros. Entre essas fontes, o esgoto doméstico apresenta uma grande contribuição para a presença de poluentes de interesse emergente em corpos d'água, devido, sobretudo, à excreção de fármacos não metabolizados ou dissolvidos através de fezes e urina, bem como ao transporte de produtos de cuidados pessoais (PCP) utilizados diariamente pela população (YANG *et al.*, 2017).

Figura 2 - Fontes e destinos dos contaminantes de interesse emergente.



Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2017).

A Tabela 1 apresenta brevemente os principais grupos de contaminantes de interesse emergente presentes nas águas residuárias derivados das fontes descritas acima.

Tabela 1 - Principais contaminantes de interesse emergente (naturais e sintéticos) presentes em águas residuárias.

Categoria	Exemplos
Produtos químicos industriais	1,4-dioxano, ácido perfluorooctanoico, éter butílico metil terciário, tetracloroetano
Pesticidas	Atrazina, lindano, diuron, fipronil
Produtos químicos naturais	Hormônios (17 β -estradiol), fitoestrógenos, geosmin, 2-metilisoborneol
Fármacos e metabólitos	Antibacterianos (sulfametoxazol), analgésicos (acetaminofeno, ibuprofeno), beta-bloqueadores (atenolol), antiepilépticos (fenitoína, carbamazepina), antibióticos (azitromicina), contraceptivos orais (17 α -etinilestradiol)
Produtos de cuidado pessoal	Triclosan, ingredientes de protetores solares, fragrâncias e pigmentos
Produtos químicos domésticos e aditivos de alimentos	Sucralose, bisfenol A, ftalato de dibutilo, polietoxilatos de alquilfenol, retardadores de chama (ácido perfluorooctanoico, sulfonato de perfluorooctano)
Produtos de transformação	N-Nitrosodimetilamina, bromofórmio, clorofórmio, trihalometanos.
Nanomateriais	Nanotubos de carbono ou dióxido de titânio particulado em nanoescala.

Fonte: National Research Council (2012); USEPA (2012).

3.1.1 Mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente

Os novos projetos de estação de tratamento de água recuperada devem incluir em sua pauta a remoção dos contaminantes de interesse emergente, visto que as estações convencionais não visam à sua eliminação e grande parte destes compostos retorna ao meio ambiente sem sofrer alterações. Deste modo, para vencer o desafio da aplicação prática do reúso de água, torna-se crucial compreender os mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente, que abrangem processos físicos, químicos e biológicos, bem como a influência das condições operacionais e das características físico-químicas dos elementos.

A volatilização é a passagem de um composto químico do estado líquido ou sólido ao estado gasoso ou vapor. A constante de Henry (K_H), conhecida também como coeficiente de partição ar-água, é utilizada para identificar o grau de volatilidade dos poluentes, pois representa a relação entre a concentração do composto na fase gasosa e na fase aquosa em condições de equilíbrio químico. Entretanto, esta rota de remoção é insignificante para compostos polares solúveis em água (BITTENCOURT *et al.*, 2016). Para uma volatilização significativa, é preciso valores de $K_H > 3 \times 10^3 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$, enquanto os contaminantes normalmente possuem valores de $K_H < 10^5 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ (TIWARI *et al.*, 2017).

Os processos químicos, como a hidrólise e a fotólise, também desempenham papéis pouco relevantes para a remoção dos poluentes. Na hidrólise, ocorre a degradação química dos compostos por meio da quebra das moléculas pela ação da água. Porém, o caráter recalcitrante de grande parte dos poluentes de interesse emergente dificulta a remoção por esta rota. A eficiência da fotólise depende, além das propriedades da substância, da força da irradiação solar. No entanto, a alta concentração de lodo torna a água residuária turva e bloqueia a penetração da luz solar (FENT *et al.*, 2006; TIWARI *et al.*, 2017).

No processo biológico, um dos principais mecanismos responsáveis pela remoção de contaminantes de interesse emergente é a sorção ao lodo, que inclui o processo de absorção e adsorção. A absorção se refere à transferência dos contaminantes da fase aquosa para a membrana celular lipofílica da biomassa ou para fração lipídica do lodo devido à sua hidrofobicidade. O segundo processo compreende a retenção dos contaminantes na superfície dos sólidos por meio das interações eletrostáticas entre os compostos e a biomassa devido à diferença de carga (ALVARINO *et al.*, 2018).

Algumas propriedades físico-químicas dos contaminantes de interesse emergente revelam a propensão à remoção por sorção. O coeficiente de distribuição sólido-água (K_d) é comumente usado para determinar a fração sorvida em lodo, pois representa a razão entre as concentrações do composto nas fases sólida e líquida em condições de equilíbrio. Como a sorção ocorre predominantemente na matéria orgânica, é mais utilizado o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}). Adicionalmente, o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) exprime a afinidade do composto por lipídios. Assim, os contaminantes de interesse emergente que possuem altos valores de K_{ow} são removidos preferencialmente pela absorção ao lodo, independente da

conformação da biomassa, isto é, granulada ou floculenta (HÖRSING *et al.*, 2011; TIWARI *et al.*, 2017; ALVARINO *et al.*, 2018).

A adsorção depende das interações eletrostáticas ou da afinidade do composto com partículas e microrganismos. Essa característica pode ser estabelecida por meio da constante de dissociação ácida (pK_a). Os contaminantes de interesse emergente básicos têm maior tendência de adsorção ao lodo do que os ácidos. Isto se dá porque os poluentes ácidos ocorrem como íons no meio neutro e em maior parte na fase dissolvida do efluente. À medida que o pH do meio diminui, aumenta-se a capacidade de adsorção ao lodo (FENT *et al.*, 2006).

Outro mecanismo de remoção dos contaminantes de interesse emergente no processo biológico é a biodegradação. Trata-se da decomposição de compostos químicos complexos e, algumas vezes, tóxicos, em produtos mais simples e menos tóxicos, pela ação dos microrganismos, como bactérias, que assimilam os poluentes como substratos de crescimento ou manutenção, levando à sua remoção. Embora seja possível a biomineralização completa de alguns compostos, grande parte deles são removidos apenas parcialmente, enquanto outros não são removidos devido à sua natureza recalcitrante. Assim, durante o processo de degradação biológica, os poluentes podem ser completamente transformados em dióxido de carbono (CO_2); parcialmente transformados, gerando metabólitos; ou permanecerem inalterados (BITTENCOURT *et al.*, 2016; ALVARINO *et al.*, 2018).

A eficiência da biodegradação dos contaminantes de interesse emergente depende de suas características físico-químicas. A solubilidade em água é uma característica importante, medida pelo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que indica a sua hidrofobicidade. Assim, se o poluente for hidrofóbico, ele será retido no lodo e a retenção desses compostos no meio fornece mais tempo para a degradação microbiana, ou seja, o poluente é degradado por enzimas microbianas catabólicas (cometabolismo) ou por microrganismos como fonte de carbono (metabolismo primário). Por outro lado, se o contaminante for hidrofílico, ele sairá com o permeado sem ser biodegradado (TIWARI *et al.*, 2017).

De modo geral, os processos biológicos sofrem influência das condições operacionais do sistema de tratamento, tais como: pH, temperatura, tempo de detenção hidráulica, entre outros. Normalmente, a degradação biológica de poluentes orgânicos, incluindo produtos farmacêuticos,

é mais eficiente com o aumento do tempo de retenção hidráulica e com a idade do lodo (FENT *et al.*, 2006).

Por fim, a contribuição e a eficiência dos mecanismos de remoção dos processos biológicos variam de acordo com a estrutura, o grupo funcional e a condição redox (aeróbia, anóxica ou anaeróbica). O estudo de Fan *et al.* (2014) investigou as eficiências de remoção de cinco fármacos (acetaminofeno, 17 β -estradiol, naproxeno, diclofenaco de sódio e carbamazepina) a partir de esgotos domésticos por MBR. Os experimentos foram conduzidos com lodo esterilizado e lodo ativado para explorar as contribuições da adsorção e biodegradação. Verificou-se que os compostos com grupos de doadores de elétrons, como o acetaminofeno e o 17 β -estradiol, são vulneráveis à biodegradação. Por outro lado, os compostos receptores de elétrons, como o diclofenaco de sódio (grupos halogêneos, amina, e carboxílicos) e a carbamazepina (grupo amida), são resistentes à biodegradação. Portanto, as remoções de acetaminofeno, 17 β -estradiol e naproxeno foram realizadas principalmente por biodegradação, a remoção do diclofenaco ocorreu pela adsorção no lodo e a carbamazepina não foi afetada por nenhum processo.

3.1.2 Efeitos ecotoxicológicos e implicações para a saúde

A ocorrência universal dos contaminantes de interesse emergente em diversas matrizes ambientais é uma preocupação crescente (SOUSA *et al.*, 2018). Pesquisas preliminares indicaram que esses compostos podem afetar os sistemas ecológicos aquáticos e terrestres mesmo em pequenas concentrações, uma vez que foram concebidos para instigar uma resposta bioquímica específica nos organismos. Apesar de não haver total compreensão sobre os efeitos em longo prazo, a exposição aos contaminantes de interesse emergente tem o potencial de se bioacumular nos níveis tróficos por meio da descarga de efluentes e aplicação de águas residuárias e lodo na agricultura (BITTENCOURT *et al.*, 2016; ESLAMIAN, 2016; YANG *et al.*, 2017).

Embora nem todos os contaminantes de interesse emergente sejam persistentes, o uso contínuo de muitos compostos e a liberação constante em ambientes aquáticos resultam em um caráter pseudo-persistente (YANG *et al.*, 2017). Segundo Ebele *et al.* (2017) os compostos pseudo-persistentes podem apresentar maior potencial de persistência ambiental do que outros contaminantes orgânicos, como os pesticidas, uma vez que são continuamente liberados mesmo com a atuação de processos como a biodegradação, fotodegradação e sorção particulada.

Uma das principais preocupações quanto aos efeitos dos contaminantes de interesse emergente é que os fármacos, por exemplo, são concebidos para interagir com vias fisiológicas específicas em baixas concentrações e visam certos mecanismos metabólicos, enzimáticos ou de sinalização celular (FABBRI; FRANZELLITTI, 2016). Organismos inferiores não-alvo podem ser expostos a estes constituintes, mesmo a níveis traço, e desencadear efeitos toxicológicos (WILKINSON *et al.*, 2016). Ademais, o uso extensivo de antibióticos tem o potencial de criar cepas resistentes a antibióticos em populações bacterianas naturais, tornando-se uma ameaça à prevenção e tratamento de várias doenças infecciosas (EBELE *et al.*, 2017).

Em especial, alguns componentes conhecidos como desreguladores endócrinos receberam grande atenção atualmente pois alteram a função do sistema endócrino (WILKINSON *et al.*, 2016). Os esteroides são um grupo importante de potenciais produtos químicos de desregulação endócrina presentes nos vários corpos hídricos. Esses compostos estrogênicos são encontrados em medicamentos, pesticidas e aditivos de alimentação animal (ALAVIAN-GHAVANINI; RÜEGG, 2018). Exemplos de agentes desreguladores endócrinos incluem 17α -estradiol (hormônio natural) e 17α -etinilestradiol (estrogênio sintético) (STUNGES *et al.*, 2017).

Destacam-se dois casos que ilustram os efeitos adversos de pequenas doses de fármacos sobre a fauna selvagem. O primeiro caso relata que o diclofenaco descartado em resíduos de uso veterinário provocou a morte de aproximadamente 40 milhões de abutres no Paquistão devido à insuficiência renal, sendo mais de 95% da população total. No segundo caso, 5-6 ng L⁻¹ de EE2 foram usados para feminizar peixes machos (*Pimephales promelas*) durante sete anos em um lago localizado em Ontário, no Canadá. A exposição crônica levou à produção de vitelogenina e proteínas, alterando o desenvolvimento gonadal em machos e a oogênese em fêmeas. Como consequência do impacto na reprodução, esta espécie foi quase extinta no lago estudado (FATTA-KASSINOS *et al.*, 2011).

A ecotoxicidade de um composto também é influenciada pela sua mistura com outras substâncias que podem gerar interações sinérgicas ou antagônicas. As misturas entre os contaminantes podem resultar em efeitos ecotoxicológicos significativos, mesmo que as suas concentrações individuais não exerçam nenhuma reação (EBELE *et al.*, 2017). Além disso, os produtos de transformação, parcialmente metabolizados ou biodegradados, são capazes de manter uma fração ativa do composto original e propiciar efeitos ecotoxicológicos. A toxicidade dos

produtos de transformação pode diferir da toxicidade de seu composto original quanto a sua bioconcentração (toxicocinética) e/ou seu modo de ação tóxica (toxicodinâmica) (EVGENIDOU *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017).

Avaliações de risco, a partir de dados de ecotoxicidade geralmente baseados em algas e peixes, vêm sendo realizadas para verificar o possível impacto dos contaminantes de interesse emergente tanto para ecossistemas quanto para a saúde humana. Contudo, esses testes só podem ser usados como uma indicação inicial, por não cobrirem informações sobre a potencial toxicidade genética, a neurotoxicidade, entre outros efeitos (EVGENIDOU *et al.*, 2015). Deste modo, nota-se que investigações sobre o potencial ecotoxicológico dos subprodutos formados nos efluentes e suas misturas são indispensáveis para garantir que estes não sejam tão ativos ou tóxicos quanto o composto original e que a água recuperada represente uma fonte de água segura.

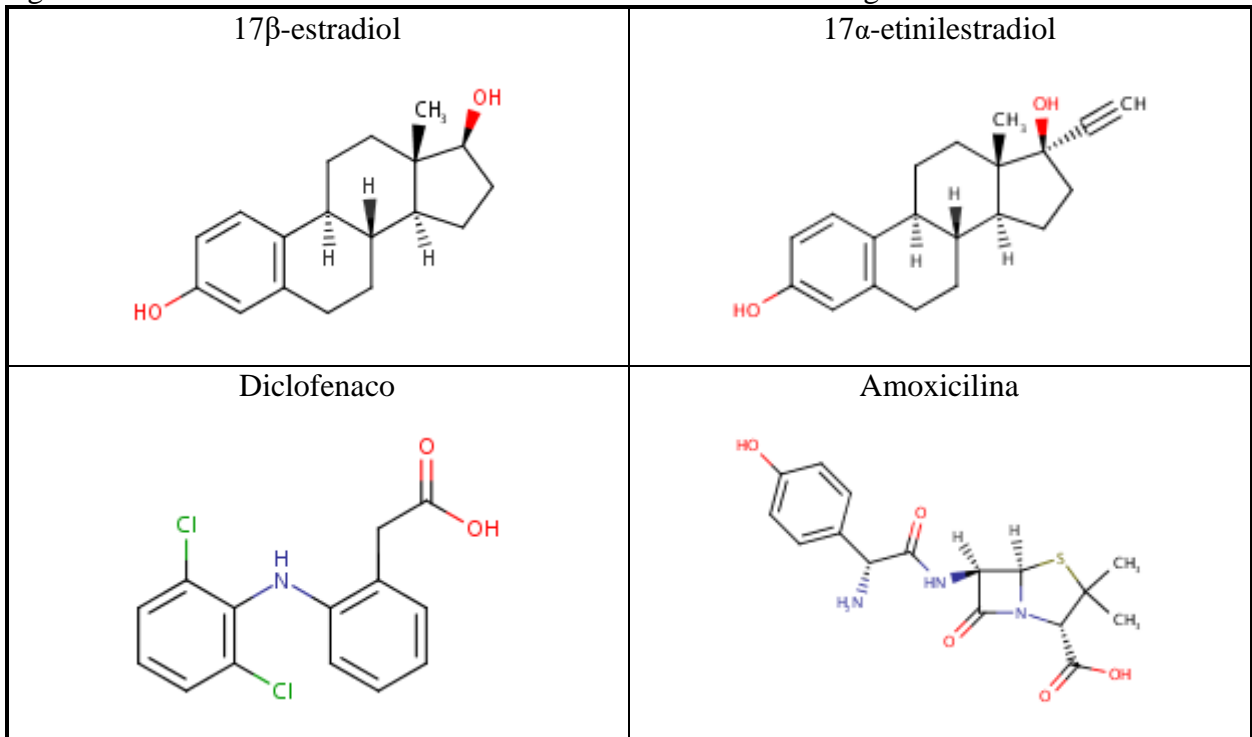
3.2 Caracterização dos contaminantes de interesse emergente estudados

Os contaminantes de interesse emergente selecionados como objeto de estudo deste trabalho foram:

- 17 β -estradiol (E2): hormônio estrogênico esteroide natural liberado pelos mamíferos, utilizado no tratamento da atrofia vaginal devido à deficiência de estrogênio em mulheres na pós-menopausa, hipoestrogenismo por hipogonadismo, castração ou insuficiência ovariana primária e para a prevenção da osteoartrite pós-menopausa;
- 17 α -etinilestradiol (EE2): hormônio sintético, derivado do estrogênio natural E2, usado em contraceptivos orais, terapia de reposição de estrogênio, tratamento de câncer de próstata, câncer de mama e em mulheres pós-menopausa;
- Diclofenaco: anti-inflamatório não esteroide (AINE), indicado no alívio de todos os graus de dor e inflamação associados a uma ampla gama de condições, incluindo condições artríticas, distúrbios musculoesqueléticos agudos e outras condições dolorosas resultantes de trauma;
- Amoxicilina: antibiótico semissintético relacionado à penicilina de espectro moderado ativo contra uma ampla gama de bactérias Gram-positivas e uma gama limitada de organismos Gram-negativos. É geralmente a mais escolhida dentro de sua classe porque é melhor absorvida, após administração oral, do que outros antibióticos beta-lactâmicos.

Os três primeiros contaminantes de interesse emergente foram escolhidos por serem os PP incluídos na lista de vigilância da União Europeia (2013) e o último por ser um dos antibióticos mais prescritos no Brasil e no mundo (HIRTE *et al.*, 2016). A Figura 3 apresenta a estrutura molecular dos contaminantes de interesse emergente estudados.

Figura 3 - Estrutura molecular dos contaminantes de interesse emergente estudados.



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2019).

A hidrólise não é um mecanismo de remoção significativo para os compostos E2, EE2 e diclofenaco, visto que não apresentam grupos funcionais que hidrolisam sob condições ambientais. Em compensação, a amoxicilina possui o anel β -lactâmico que pode sofrer o processo de hidrólise. Segundo Hirte *et al.* (2016), a taxa de hidrólise da amoxicilina e o padrão dos produtos transformados dependem fortemente do pH do meio. Em meio ácido, a hidrólise da molécula de amoxicilina pode formar a amoxicilina diketo-piperazina-2,5-diona, enquanto, em meio alcalino, a hidrólise da molécula de amoxicilina pode formar o ácido amoxiciloico (DESCHAMPS *et al.*, 2012).

A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas que auxiliam a compreensão do comportamento dos contaminantes de interesse emergente estudados.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos contaminantes de interesse emergente estudados.

Propriedades	17 β -estradiol (E2)	17 α -etinilestradiol (EE2)	Diclofenaco	Amoxicilina
Fórmula	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	C ₁₄ H ₁₁ C ₁₂ NO ₂	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
MM (g mol ⁻¹)	272,388	296,41	296,147	365,404
ϕ sat. (mg L ⁻¹)	3,6 (em 27 °C)	11,3 (em 27 °C)	2,37 (em 25 °C)	3430,0 (em 25 °C)
Pressão de vapor (mm Hg em 25°C)	6,38 x 10 ⁻⁹	1,95 x 10 ⁻⁹	6,14 x 10 ⁻⁸	4,69 x 10 ⁻¹⁷
pKow	4,01	3,67	4,51	0,87
pKoc	3,45	3,8	2,39	2,94
pKa	10,46	10,21	4,15	2,68; 7,49 e 9,63
Constante de Henry (atm.m ³ .mol ⁻¹)	3,6 x 10 ⁻¹¹	7,94 x 10 ⁻¹²	4,7 x 10 ⁻¹²	2,5 x 10 ⁻²¹

Legenda: MM: massa molecular; ϕ sat: solubilidade em água; pKow: logaritmo do coeficiente de partição octanol-água; pKoc: logaritmo do coeficiente de partição carbono orgânico-água; pKa: constante de dissociação ácida.

Fonte: De Mes *et al.* (2005); National Center for Biotechnology Information (2019); Matsubara (2018).

Os valores de pressão de vapor sugerem que ambos os hormônios e a amoxicilina existirão somente na fase particulada na atmosfera quando liberados ao ar, enquanto o diclofenaco existirá nas fases de vapor e particulado na atmosfera ambiente. A constante estimada da Lei de Henry indica baixa volatilidade e alta estabilidade dos quatro compostos no ambiente (HSDB, 2019).

Os coeficientes de partição octanol-água e carbono orgânico são indicadores utilizados para sorção. Assim, espera-se que os compostos com altos valores de pKow e pKoc (como o E2, EE2 e diclofenaco) apresentem grande potencial de sorção ao lodo e, conseqüentemente, biodegradação (DE MES *et al.*, 2005). Por outro lado, a hidrofiliabilidade em água da amoxicilina demonstra sua predominância em fase aquosa.

Os AnMBR trabalham com o meio neutro. Isto indica que os dois hormônios estariam na sua forma neutra, pois possuem pKa maiores que este valor. No caso do diclofenaco, com pKa igual a 4,15 sugere que sua forma seja quase inteiramente ionizada, com desprotonação do grupo carboxila. Para a amoxicilina, esta também estaria na sua forma aniônica, com total desprotonação do grupo carboxila (pKa 2,68) e os grupos amins estariam parcialmente desprotonados (pKa 7,49) (HSDB, 2019). Assim, os compostos aniônicos teriam menor propensão de serem atraídos pela biomassa que possui carga negativa (MA *et al.*, 2018).

3.3 Processos de tratamento aplicados à remoção de contaminantes de interesse emergente

3.3.1 Processos convencionais

O efluente das estações de tratamento de águas residuárias convencionais têm sido relatados como uma fonte de contaminantes de interesse emergente nos corpos d'água e até mesmo na água potável (WANG; WANG, 2016). Embora as estações de tratamento de efluentes (ETE) eliminem de forma eficiente e consistente substâncias como matéria orgânica, nutrientes e agentes patogênicos, a remoção de contaminantes de interesse emergente é, frequentemente, insuficiente, pois não foram concebidas especificamente para tal finalidade. Em virtude da persistência e/ou da introdução contínua desses contaminantes, eles podem ser apenas eliminados parcialmente pelas ETE e gerar efeitos ecotoxicológicos mesmo em baixas concentrações (LUO *et al.*, 2014; EVGENIDOU *et al.*, 2015).

A remoção de contaminantes de interesse emergente em ETE é um processo complexo com muitos mecanismos plausíveis. A sua eficiência é altamente dependente dos processos específicos de tratamento empregados (biológicos ou químicos), das propriedades químicas e biológicas dos compostos (hidrofilicidade, solubilidade, volatilidade, biodegradabilidade e capacidade de adsorção) e das condições operacionais (TDH, idade do lodo, temperatura, condições redox, etc.). Dadas as suas diversas propriedades, a remoção dos contaminantes pode variar entre si, bem como exibir variabilidade significativa de biodegradação entre substâncias da mesma classe (LUO *et al.*, 2014; EVGENIDOU *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017).

O tratamento primário visa a remoção de sólidos suspensos, sendo amplamente aplicado o processo de sedimentação. Este processo é limitado para a remoção de contaminantes de interesse emergente, uma vez que grande parte dessas substâncias, sobretudo fármacos e produtos de higiene pessoal, possui caráter hidrofílico. Por outro lado, os compostos hidrofóbicos podem ser removidos por sorção ao lodo primário. Até 40% das fragrâncias podem ser eficientemente eliminadas no tratamento primário devido aos altos coeficientes de partição entre as fases líquida e sólida. Mesmo assim, o tratamento primário sozinho é insuficiente para remover a variedade de contaminantes de interesse emergente de maneira eficaz (YANG *et al.*, 2017).

O processo biológico do tratamento secundário permite a remoção de contaminantes de interesse emergente através dos processos de sorção e biodegradação, preferencialmente, e da volatilização em menor grau. Entre os tratamentos secundários, o de lodos ativados tende a apresentar melhores resultados de remoção dos compostos devido à biodegradação promovida sob aeração forçada e à sorção aumentada por grandes quantidades de lodo. Entretanto, a eliminação ineficaz se refere à incompleta degradação e formação de subprodutos ou metabólitos. A eficiência de remoção pode ser reduzida devido à exposição da comunidade microbiana a antibióticos, agentes antibacterianos e β -bloqueadores, que induzem efeitos tóxicos ou inibitórios sobre a biomassa do lodo ativado. Além disso, as concentrações de efluentes de alguns contaminantes excedem as suas concentrações afluentes em virtude de metabólitos ou produtos de transformação no afluente que posteriormente são transformados em seus compostos originais e; alguns fármacos parcialmente envolvidos em partículas de fezes que são liberados durante o tratamento biológico (LUO *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2017).

Em alguns casos, o tratamento terciário é empregado para produzir água de alta qualidade baseado em objetivos de saúde pública e ambiental. A desinfecção por cloro pode alterar estruturalmente os contaminantes e subprodutos que resistiram ao tratamento biológico, gerando produtos de transformação clorados (como o metilparabeno e o triclosan) no efluente final e, conseqüentemente, nas águas receptoras. Por exemplo, os parabenos podem reagir facilmente com o cloro residual da água, produzindo derivados mono e diclorados, os quais apresentam respostas de toxicidade aguda (TERASAKI *et al.*, 2009). A biodegradação dos produtos de transformação pode ser mais lenta do que seu composto original, com meia-vida de 3,3 dias para as substâncias monocloradas e 8,6 dias para as dicloradas (GONZÁLEZ-MARIÑO *et al.*, 2011). Este fato evidencia que a eficiência de remoção diminui levemente à medida que o grau de cloração aumenta (EVGENIDOU *et al.*, 2015).

A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de eficiência de remoção de contaminantes de interesse emergente em estações de tratamento de água de reúso (ETAR) em escala real.

Tabela 3 - Eficiência de remoção de contaminantes de interesse emergente em estações de tratamento de água de reúso (ETAR) em escala real.

Processo	Contaminantes de interesse emergente	Eficiência de remoção (%)	Descrição	Referência
Aeróbio e anaeróbio	Bezafibrato	19-80	ETAR em Pequim	SUI <i>et al.</i> (2011)
	Cafeína	78-100		
	N,N-dietil-meta-toluamida	23-30		
	Trimetoprim	38-55		
	Naproxeno	97-100		
Digestão anaeróbia	Estrona	79	ETAR no Reino Unido	PATERAKIS <i>et al.</i> (2012)
	17 β -estradiol	0		
	Estriol	45		
	Estrona-3-Sulfato	36		
	17 β -etinilestradiol	34		
	4-nonilfenol	0		
	Nonilfenol mono e dietoxilado	88		
	Nonilfenóis polietoxilados	66		
Aeróbio	Ácido salicílico	97	ETAR no México	MELO-GUIMARÃES <i>et al.</i> (2013)
	Naproxeno	75		
	Diclofenaco	75		
	Triclosan	41		
	Ibuprofeno	83		
	Carbamazepina	9		

Deste modo, é possível observar que o processo de tratamento convencional possui variabilidade de eficiência de remoção dos contaminantes de interesse emergente nas águas residuais. O desafio para o setor de saneamento ambiental é estabelecer estratégias ideais para a eliminação destes compostos, de maneira a prevenir os potenciais efeitos ecotoxicológicos. Assim, a seleção de processos alternativos e o aprimoramento das tecnologias existentes tornam-se prioritários com vistas à remoção dos contaminantes de interesse emergente.

3.3.2. Tecnologias avançadas

Nos últimos anos, o setor de saneamento ambiental está se direcionando à abordagem de economia circular com uma concepção equilibrada com a proteção dos recursos naturais e a sustentabilidade ambiental. Embora as estações de tratamento de águas residuárias convencionais tenham alcançado resultados convincentes quanto à remoção de matéria orgânica e exista tecnologia para a remoção de nutrientes, ainda que nem sempre aplicada, estas instalações enfrentam vários desafios do ponto de vista ambiental, derivados principalmente da necessidade

de reduzir o consumo de energia, a produção de lodo, a emissão de poluentes e gases de efeito estufa, bem como reduzir a sua pegada física, isto é, a área terrestre ocupada (ALVARINO *et al.*, 2018). A presença de poluentes de interesse emergente em concentrações relativamente baixas em águas residuárias, não removidos pelos processos convencionais, completa este cenário desafiador em termos de seleção de tecnologias adequadas do ponto de vista técnico, econômico e ambiental (TEODOSIU *et al.*, 2018).

Até o momento, ainda não se tem disponível um tratamento específico que garanta a remoção completa da ampla gama de contaminantes de interesse emergente, em virtude das diversas propriedades que estes apresentam (LUO *et al.*, 2014). No entanto, existem tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes, tais como: adsorção, biorreatores com membranas, processos oxidativos avançados, entre outros, que permitem resultados de remoção de contaminantes de interesse emergente mais consistentes.

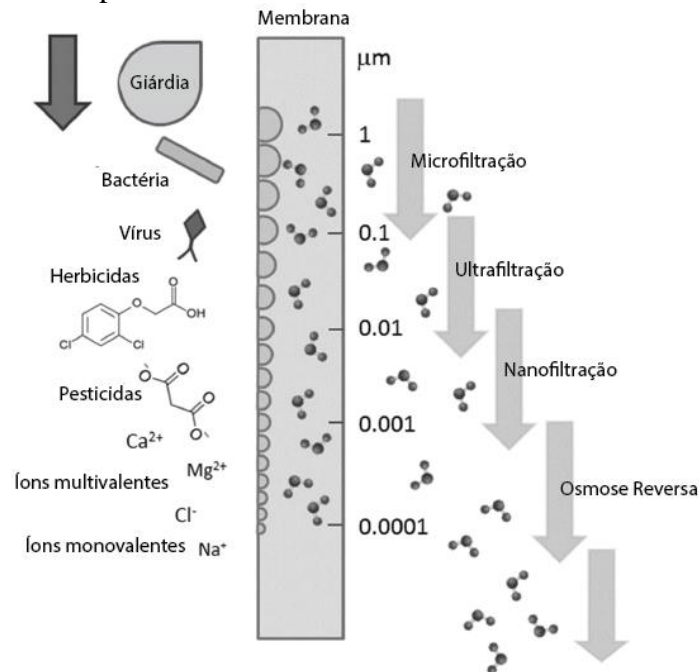
Os processos oxidativos avançados (POA) são técnicas aplicadas ao tratamento de efluentes, principalmente para controle de odor, sabor e desinfecção, que usam oxidantes químicos fortes. Também podem ser empregados para a remoção de contaminantes de interesse emergente pois são capazes de mudar grupos funcionais das substâncias de interesse. Existem vários métodos de POA e a sua escolha depende do tipo de contaminante a ser removido. Os métodos não fotoquímicos, que incluem a geração de radical hidroxila na ausência de luz por ozonização são frequentemente usados. A ozonização convencional pode inativar compostos estrogênicos, antivirais, antibióticos e herbicidas. Porém, quando o O₃ convencional e o H₂O₂ não conseguem oxidar completamente os contaminantes orgânicos, utilizam-se os métodos fotoquímicos com luz UV junto com H₂O₂, O₃ e/ou Fe⁺² para gerar radical hidroxila reativo (YANG *et al.*, 2017b; SHARMA *et al.*, 2018).

O processo físico de adsorção é uma das técnicas frequentemente utilizadas para a remoção de contaminantes de interesse emergente. Este processo permite a transferência de um composto (adsorvato) da fase líquida para uma superfície sólida (adsorvente). Para isso, é importante que os materiais adsorventes tenham alta capacidade de adsorção, favorecida por alta porosidade e grande área superficial. O material mais utilizado como adsorventes é o carvão ativado granular (CAG) ou carvão ativado em pó (CAP). Segundo Rodriguez-Narvaez *et al.*, (2017), a adição de carvão ativado em processos de tratamento de efluentes apresentou eficiência de remoção maior que 90% para

uma ampla gama de compostos orgânicos. Adicionalmente, outros adsorventes também estão sendo aplicados, tais como: minerais de argila, nanotubos de carbono, grafeno e óxido de grafeno (WANG; WANG, 2016).

Outro processo físico para a remoção de contaminantes de interesse emergente é a separação por membranas, que consiste no uso de pressão hidrostática para remover sólidos suspensos e solutos de alto peso molecular e permitir a passagem de água e solutos de baixo peso molecular. As membranas podem ser classificadas de acordo com o seu tamanho de poro, como de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), que seleciona por exclusão de tamanho o composto a ser retido (Figura 4). Além dessas membranas descritas, existem as membranas de eletrodialise (ED) e de osmose direta (OD) que são impulsionadas pela força do gradiente de potencial elétrico e do gradiente de concentração, respectivamente. Outras características, tais como: carga superficial, hidrofobicidade e composição (poliméricas, cerâmicas, etc.) também podem influenciar na remoção dos contaminantes de interesse emergente. Ademais, as membranas podem ter forma tubular ou plana dispostas em diferentes tipos de módulos (RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017; TEODOSIU *et al.*, 2018).

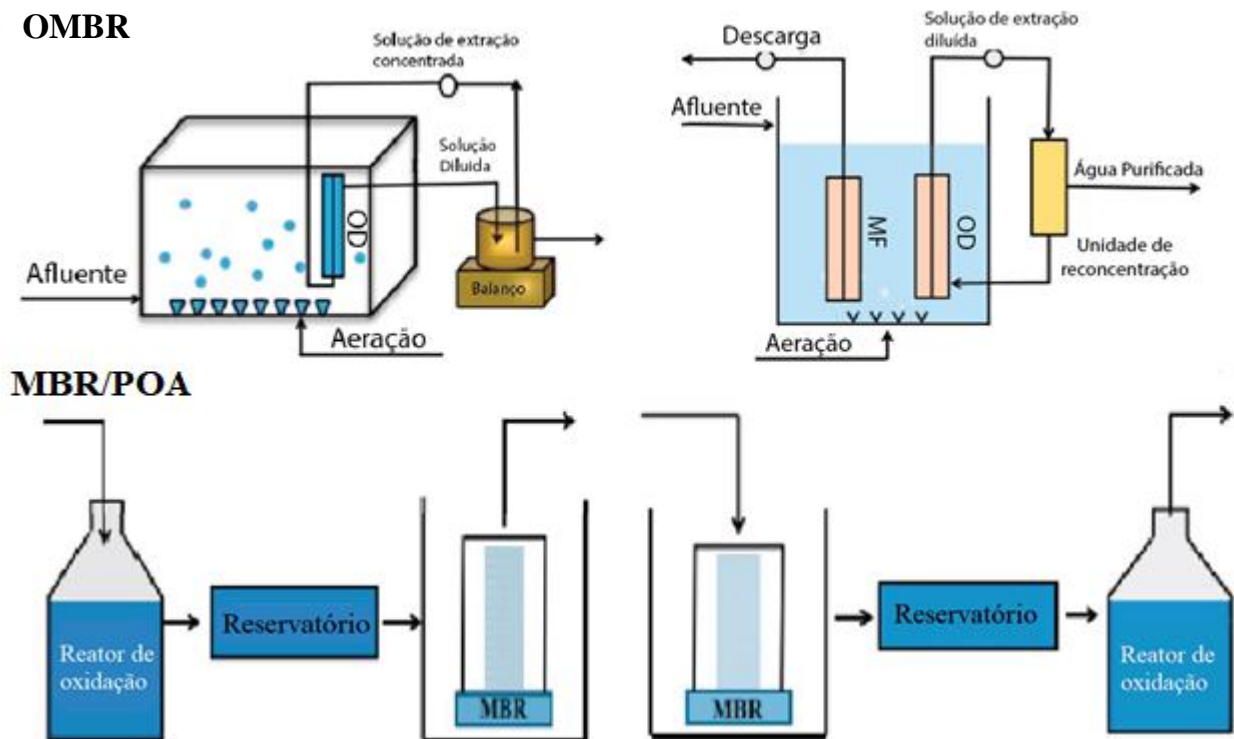
Figura 4 - Tipos de membrana, intervalos de tamanho de poro e representação dos contaminantes da água removidos por cada tamanho de poro.



Fonte: Adaptado de Rodriguez-Narvaez *et al.* (2017).

Os biorreatores com membranas (MBR – *membrane bioreactor*) combinam o tratamento biológico e a separação por membranas de MF, UF, NF, OR ou OD. Os MBR são capazes de remover os contaminantes de interesse emergente de forma efetiva, visto que possuem alta retenção de lodo ao qual muitos compostos são aderidos; a superfície da membrana pode interceptar alguns compostos e; a longa idade do lodo promove a degradação microbiana dos mesmos (LUO *et al.*, 2014). A retenção completa de flocos de biomassa impede que microrganismos de crescimento lento, como os nitrificantes, saiam com o permeado. Essas bactérias nitrificantes têm alto potencial de remoção de certos contaminantes, como hidrocarbonetos halogenados, compostos fenólicos e hormônios esteroides. Em termos de mecanismo de remoção, tanto a biodegradação quanto a adsorção desempenham papéis relevantes na remoção dos contaminantes de interesse emergente (HAMZA *et al.*, 2016). Além disso, os MBR possuem diversas configurações e combinações das condições aeróbia, anóxica e anaeróbia dependendo do objetivo do tratamento. Exemplos dessas configurações estão presentes na Figura 5.

Figura 5 - Esquema de combinações do processo MBR.



Legenda: MBR: *membrane bioreactor*; MF: microfiltração; OD: osmose direta; OMBR: *osmotic membrane bioreactor*; POA: processo oxidativo avançado.

Fonte: Adaptado de Qin *et al.* (2018).

A Tabela 4 apresenta alguns exemplos de resultados de remoções de contaminantes de interesse emergente pelas tecnologias avançadas de tratamento empregadas de maneira individual e combinada.

Tabela 4 - Eficiências de remoção de contaminantes de interesse emergente pelas tecnologias avançadas de tratamento de efluentes.

Tecnologia	Contaminantes de interesse emergente	Eficiência de remoção (%)	Descrição	Referência
POA UV/ozônio	Cafeína	> 95	[C] ₀ = 40 mg L ⁻¹ ; pH = 7; U V 32 W; 22,5 min	SOUZA; FÉRIS (2015)
POA Ozônio	Estradiol	> 90	[C] ₀ = 0,8 µmol L ⁻¹	VALLEJO-
	17α-etinilestradiol	> 90	[C] ₀ = 6,4 µmol L ⁻¹	RODRÍGUEZ <i>et al.</i> (2014)
Membrana de UF	Bisfenol A	75	[C] ₀ = 1 µmol L ⁻¹	HEO <i>et al.</i> , (2012)
	17α-etinilestradiol	85		
Carvão ativado	Tetracilina	76	[C] ₀ = 420 mg L ⁻¹ ;	HUANG <i>et al.</i>
	Ciprofloxacina	79,5	pH = 5,5	(2014)

Legenda: [C]₀: concentração inicial do composto.

Fonte: Autora (2019).

3.3.2.1 Biorreatores anaeróbios com membranas

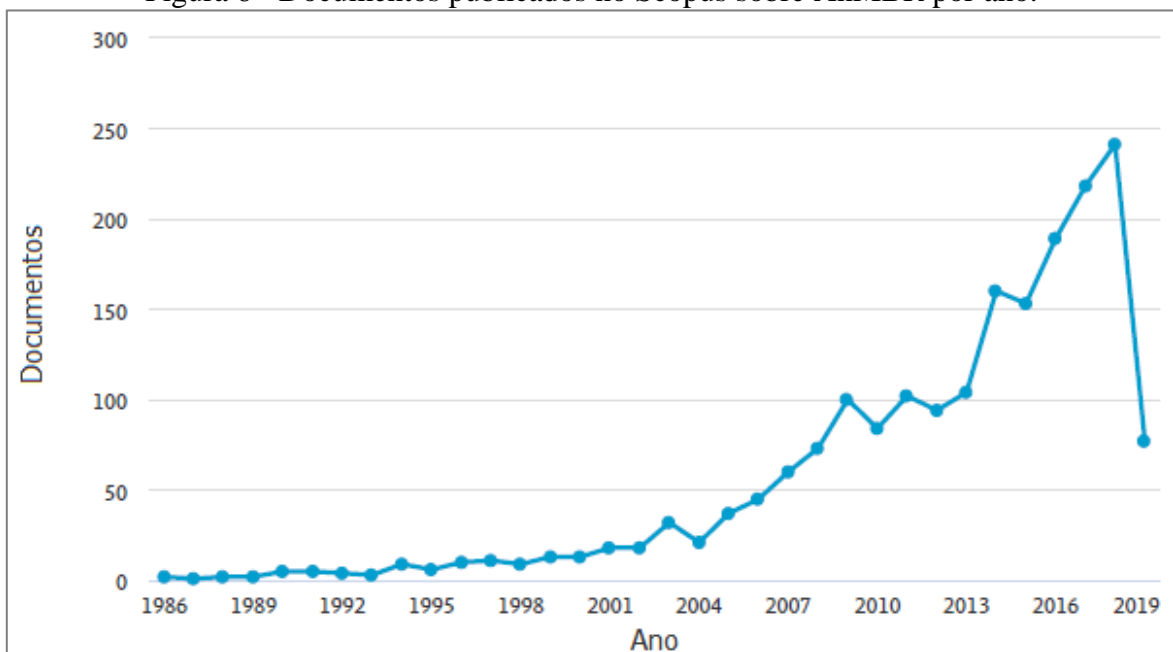
Os biorreatores anaeróbios com membranas (AnMBR – *anaerobic membrane bioreactor*) têm sido amplamente reconhecidos para o tratamento de águas residuárias domésticas, municipais e industriais pelas vantagens que apresentam, inclusive, quanto ao tratamento convencional por lodos ativados e aos biorreatores com membranas aeróbios. Tratam-se de reatores que combinam o processo biológico anaeróbio, isto é, sem a presença de oxigênio livre como aceptor de elétrons, com o processo de separação líquido-sólidos por membranas (LIN *et al.*, 2013). A maior sustentabilidade dos AnMBR quanto à economia de energia devido à ausência de aeração e o potencial de recuperação de energia pela geração de biogás viabilizou o uso desta tecnologia para o tratamento de águas residuárias.

Os AnMBR têm como potencial: (i) a capacidade de remover o material orgânico pela digestão anaeróbia, (ii) produção de biogás na forma de metano; (iii) a baixa geração de lodo; (iv) retenção da biomassa pelas membranas, concedendo maiores concentrações no reator; (v) retenção de microrganismos patogênicos; (vi) independência do tempo de detenção hidráulica (TDH) em relação ao tempo de retenção de sólidos (TRS), permitindo o crescimento lento das bactérias anaeróbias e maior produtividade de tratamento com baixos TDH sem interferir no TRS; (vii)

pequena pegada ecológica e; (viii) separação completa das fases líquida e sólida através das membranas, produzindo efluente de excelente qualidade (BERKESSA *et al.*, 2018; CHARFI *et al.*, 2018).

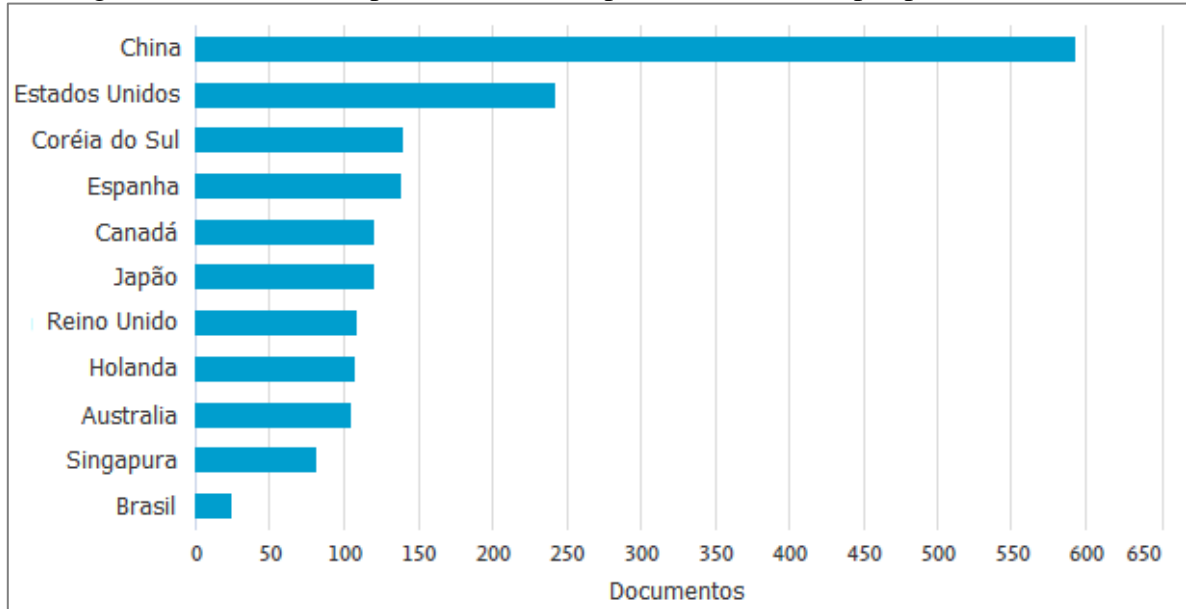
No cenário mundial, a pesquisa científica em relação ao AnMBR tem crescido devido às vantagens relatadas acima (Figura 6), bem como o surgimento de novas configurações para superar as limitações do processo, a redução do custo de implementação e gastos operacionais, estratégias para reduzir a demanda energética e melhorar o desempenho das membranas e, problemas relacionados à escassez de água, saúde pública e proteção ambiental (FERRER *et al.*, 2015; MAAZ *et al.*, 2019). No Brasil, por sua vez, são encontrados poucos trabalhos científicos sobre AnMBR. Segundo os dados de documentos publicados no Scopus, dos 1921 trabalhos encontrados com as palavras-chave “*anaerobic AND membrane AND bioreactor*”, apenas 23 são brasileiros (Figura 7). Quando levado em consideração o uso de AnMBR para o tratamento de contaminantes de interesse emergente, nenhuma publicação nacional é encontrada.

Figura 6 - Documentos publicados no Scopus sobre AnMBR por ano.



Fonte: Scopus (2019).

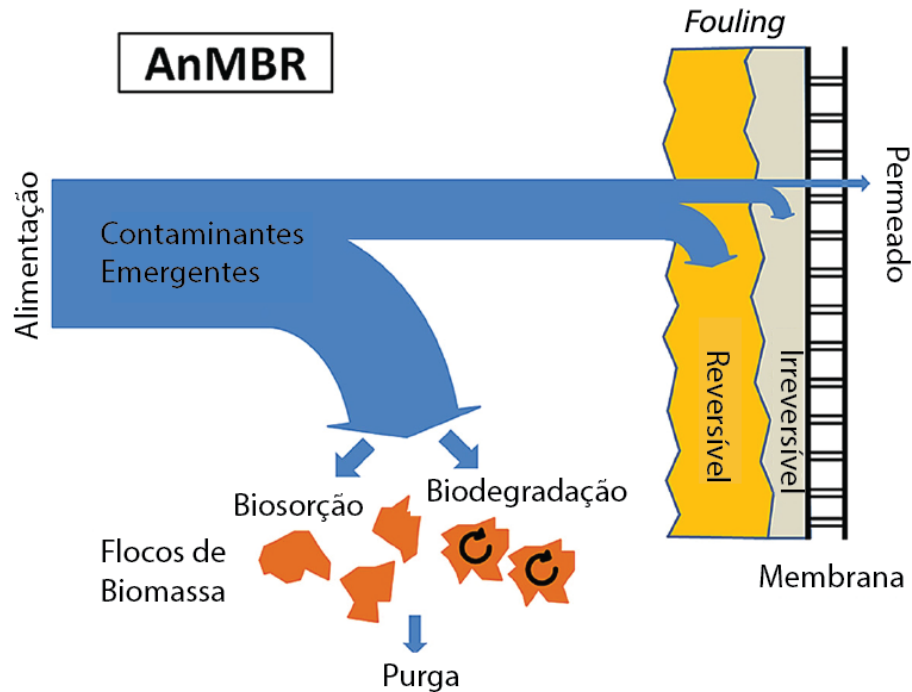
Figura 7 - Documentos publicados no Scopus sobre AnMBR por país ou território.



Fonte: Scopus (2019).

Embora a maioria dos trabalhos de remoção de contaminantes de interesse emergente seja desenvolvida em MBR aeróbios ou em condições mistas, as características dos AnMBR, sobretudo a diversidade microbiana retida em alta quantidade pelas membranas em uma longa idade de lodo, oferecem o potencial de remover estes compostos em águas residuárias (HU *et al.*, 2018). O estudo de Monsalvo *et al.* (2014) avaliou a remoção biológica de 38 compostos, entre fármacos, desreguladores endócrinos, produtos de higiene pessoal e pesticidas, em AnMBR. O sistema piloto foi operado com efluente sintético durante 2 meses, com TDH de 6 h e idade do lodo de 30 dias. Apenas 8 (triclosan, sulfametoxazol, androsterona, nonilfenol, androstenediona, testosterona, metformina e verapamil) dos 38 compostos, com concentrações de 400 a 2400 ng L⁻¹, apresentaram eficiência de remoção maiores de 90%, enquanto 23 compostos tiveram eficiências de remoção menores de 50%. Os resultados mostraram que a principal via de remoção foi a biodegradação, mas a sorção na biomassa e a deposição na superfície da membrana também desempenharam um papel importante (Figura 8).

Figura 8 - Mecanismos de remoção de contaminantes de interesse emergente em AnMBR.

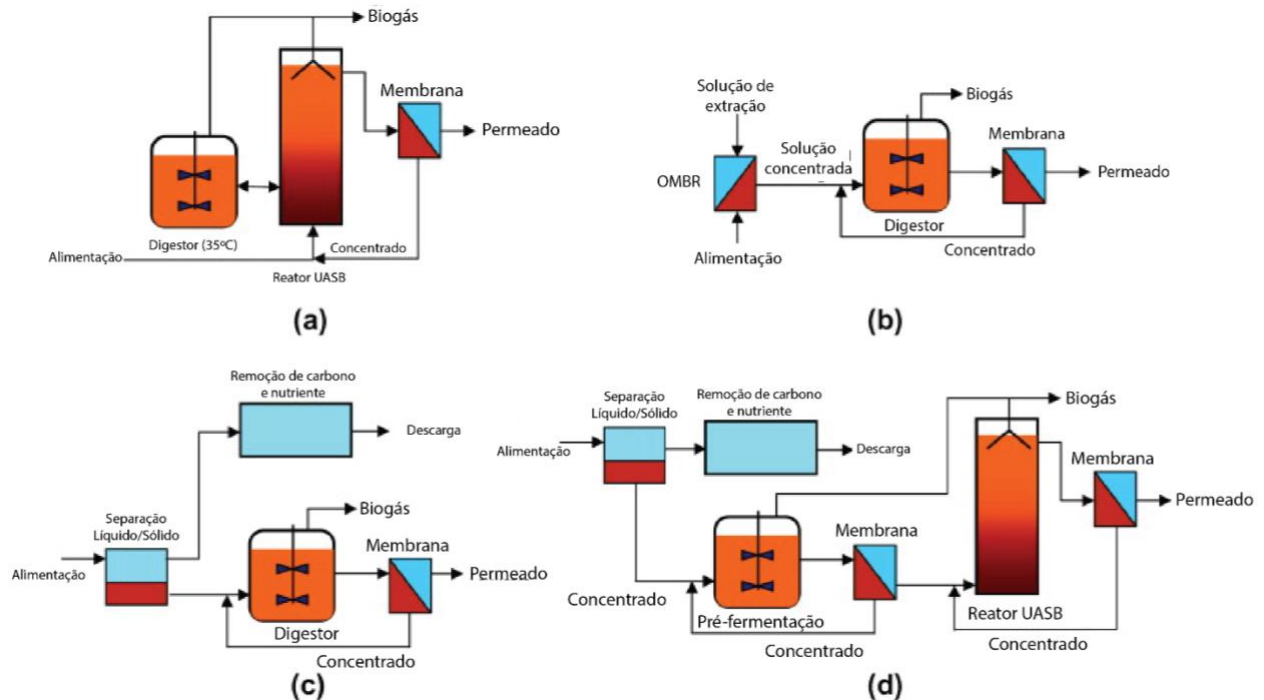


Fonte: Adaptado de Monsalvo *et al.* (2014).

O mecanismo de adsorção será considerado quando o pK_{ow} for maior que 3,2, ou seja, quando os compostos forem hidrofóbicos e se acumularem predominantemente na fase sólida (AHMED *et al.*, 2017). Wijekoon *et al.* (2015) investigaram a remoção de 27 contaminantes em AnMBR piloto, operado por aproximadamente 4 meses com efluente sintético. Os resultados demonstraram uma relação entre a hidrofobicidade e características moleculares específicas na eficiência de remoção. Todos os contaminantes hidrofóbicos e os hidrofílicos contendo grupos doadores de elétrons (principalmente nitrogênio e enxofre) foram eficientemente removidos (> 70%). Em compensação, os compostos hidrofílicos contendo grupos receptores de elétrons (como halogênios) foram, em sua maioria, pouco removidos.

Os AnMBR possuem diversas configurações para o tratamento de efluentes. O modelo tipicamente utilizado é o USAB (reator anaeróbio de fluxo ascendente). Entretanto, existem opções alternativas de AnMBR em esquemas convencionais de tratamento de águas residuárias, conforme a Figura 9 (OZGUN *et al.*, 2013).

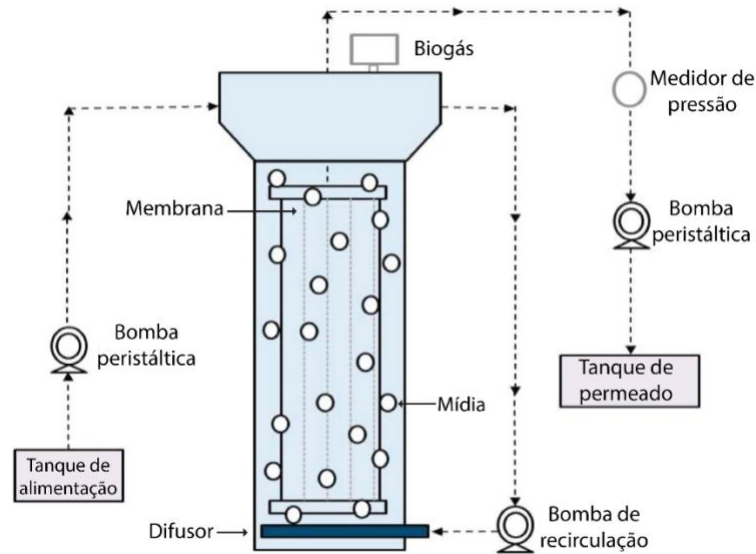
Figura 9 - Esquemas alternativos de fluxo integrado de AnMBR: (a) Reator UASB com membranas; (b) AnMBR com osmose direta; (c) AnMBR como digestor de lodo e; (d) AnMBR como digestor de lodo com UASB.



Fonte: Adaptado de Ozgun *et al.* (2013)

Entre os diversos tipos de AnMBR, o biorreator anaeróbio de leito fluidizado com membranas (AFMBR – *anaerobic fluidized membrane bioreactor*) apresenta características positivas para a potencial mitigação do *fouling*. A sua configuração cilíndrica contém meio suporte inorgânico que é fluidizado pela velocidade ascendente do líquido criada pelas taxas de escoamento de alimentação e recirculação (Figura 10). Esta configuração se destaca pela elevada área superficial do material suporte para a formação do biofilme com elevada concentração, bem como a limpeza eficiente da superfície da membrana pelo efeito da fluidização. Em vista da grande concentração de biomassa, este reator permite menor tempo de detenção hidráulica, elevada velocidade de reação de biodegradação e, conseqüentemente, menor volume de reator (OLIVEIRA, 2010; CHARFI *et al.*, 2018).

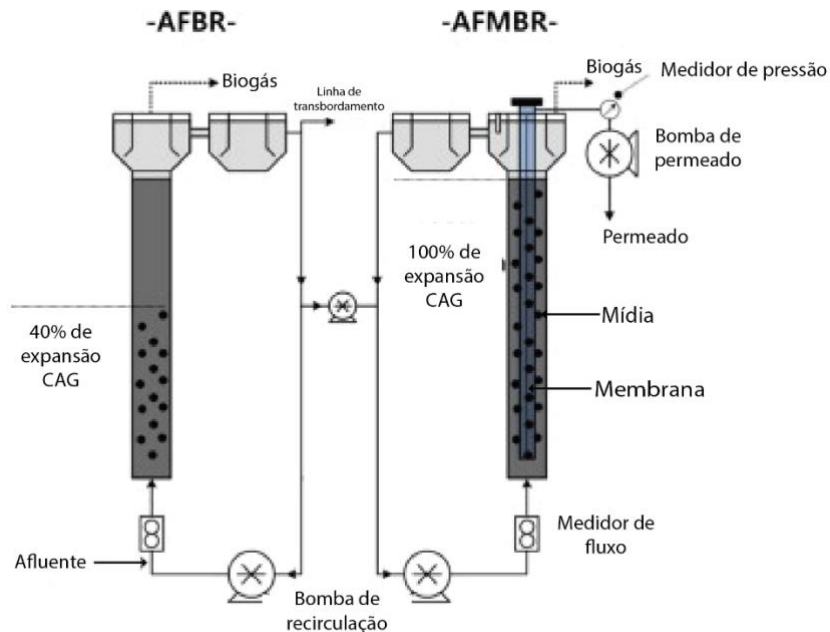
Figura 10 - Esquema de um AFMBR.



Fonte: Adaptado de Charfi *et al.* (2018)

Uma variação deste reator é o AFMBR de dois estágios, que consiste de um biorreator anaeróbio de leito fluidizado (AFBR) seguido por um AFMBR (Figura 11). Nesta configuração, o AFBR é utilizado como uma etapa prévia de tratamento biológico para reduzir o material no segundo estágio (DUTTA *et al.*, 2014).

Figura 11 - Esquema de um AFMBR de dois estágios.



Fonte: Adaptado de Bae *et al.* (2014)

No trabalho de Bae *et al.*, (2014), o desempenho do AFMBR de estágio único foi comparado com o AFMBR de dois estágios. Ambos os sistemas foram operados sob as mesmas condições experimentais por cerca de 200 dias. Entre os parâmetros avaliados, não foram observadas diferenças relevantes. Por exemplo, a remoção de DQO foi de 93 a 96 % e a PTM foi menor que 0,2 bar nos dois sistemas. A AFMBR de estágio único se mostrou tão eficaz quanto o AFMBR de dois estágios. Desta forma, a eliminação do primeiro AFBR pode trazer vantagens quanto aos custos de construção e manutenção do sistema.

Meios porosos, como o GAC, têm sido amplamente utilizados como material suporte em AFMBR, pois a alta área superficial favorece a adsorção do biofilme (CHARFI *et al.*, 2018). Kim *et al.*, (2011), avaliaram o uso de CAG para diminuir o efeito do *fouling* em AFMBR de dois estágios, no pós-tratamento de efluente sintético de outro biorreator anaeróbio, durante 120 dias. Os resultados das análises de pressão transmembrana (PTM) para operação em longo prazo mostraram que sem a fluidificação do leito de CAG, a PTM aumentou para 0,32 bar em 0,5 dia. Porém, com a fluidização do CAG, o *fouling* foi minimizado e a PTM estabilizou-se a 0,03 bar com a taxa de fluxo inicial de 7 L h⁻¹m⁻². Além disso, a recuperação de energia do metano gasoso produzido foi suficiente para equilibrar a necessidade de energia para operar todo o sistema. Em outro estudo (YOO *et al.*, 2012), o AFMBR que tratava águas residuárias domésticas primárias foi eficiente na degradação da matéria orgânica e mitigação do *fouling*. O sistema produziu efluente com DQO de 25mg L⁻¹ e DBO_{5,20} de 7 mg L⁻¹, correspondendo a remoções de 84% e 92%, respectivamente. Quanto ao controle do *fouling*, durante 192 dias, não foi necessário nenhum método adicional ao uso do carvão ativado granular fluidizado, que garantiu uma PTM de até 0,1 bar.

Esses estudos sugerem que a adição de carvão ativado granular desempenhou um papel significativo na mitigação do *fouling* em AFMBR. No entanto, a necessidade de energia para fluidização aumenta com o tamanho do CAG (ASLAM *et al.*, 2014). Além disso, estudos demonstraram que o uso de CAG pode ser abrasivo para as membranas (SMITH *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2015). Segundo o trabalho desenvolvido por Shin *et al.* (2016), a integridade da membrana de fibra oca foi avaliada em AFMBR por dois anos de operação. Embora as membranas superiores estivessem quase intactas, as membranas posicionadas no meio e no fundo do reator foram

severamente danificadas. Tal fato pode estar relacionado às partículas mais densas de CAG fluidizadas e relativamente maiores em contato com as membranas.

Sabendo que o carvão ativado tem grande potencial de remoção de contaminantes de interesse emergente, uma alternativa para explorar a sua alta capacidade de adsorção de maneira que não seja prejudicial às membranas é o uso do CAP. Xiao *et al.*, (2017) demonstraram a eficácia do CAP na remoção de cinco compostos farmacêuticos (trimetoprim, sulfametoxazol, carbamazepina, diclofenaco e triclosan) em efluente sintético em um AnMBR de laboratório. A biodegradação foi o principal fator de remoção dos fármacos, principalmente quando o CAP foi adicionado, embora a adsorção tenha sido o mecanismo que contribuiu para as altas remoções iniciais. Quanto ao *fouling*, o monitoramento da PTM mostra que a adição de CAP não teve impactos significativos no *fouling* das membranas.

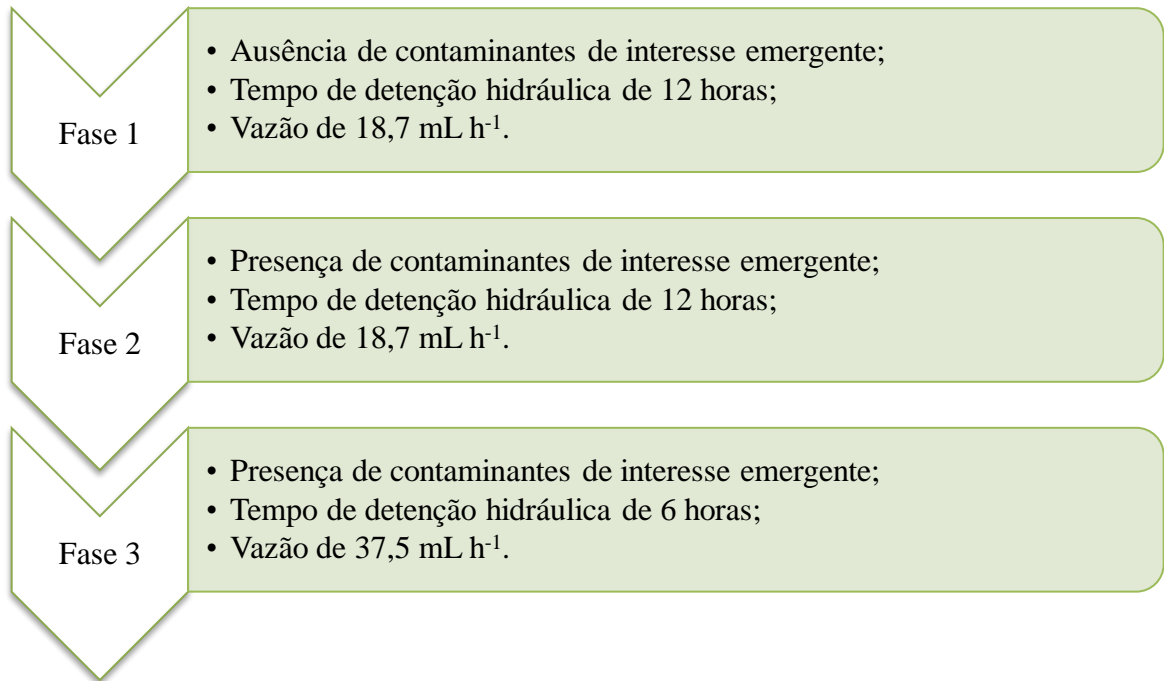
Desta forma, observa-se que o uso de material suporte na formação de biofilme e em fluxo ascendente, sobretudo quando utilizado o CAG, traz bons resultados para a problemática da formação de *fouling* nas membranas. No entanto, o CAG utilizado a longo prazo pode danificar as membranas e diminuir o seu tempo de vida útil. Uma alternativa menos abrasiva é a exploração de outros materiais para os AnMBR, que não danifiquem o módulo de membranas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Estrutura geral da pesquisa

Para avaliar a remoção de matéria orgânica e de contaminantes de interesse emergente no AFMBR por meio da combinação do processo anaeróbio de biofilme com o de separação por membrana, o experimento foi dividido em três fases, sendo uma condição de controle e as demais em diferentes TDH e, conseqüentemente, vazões. Deste modo, a estrutura geral da pesquisa seguiu a descrição da Figura 12.

Figura 12 - Descrição geral da pesquisa



Fonte: Autora (2019).

4.2 Unidade piloto do AFMBR

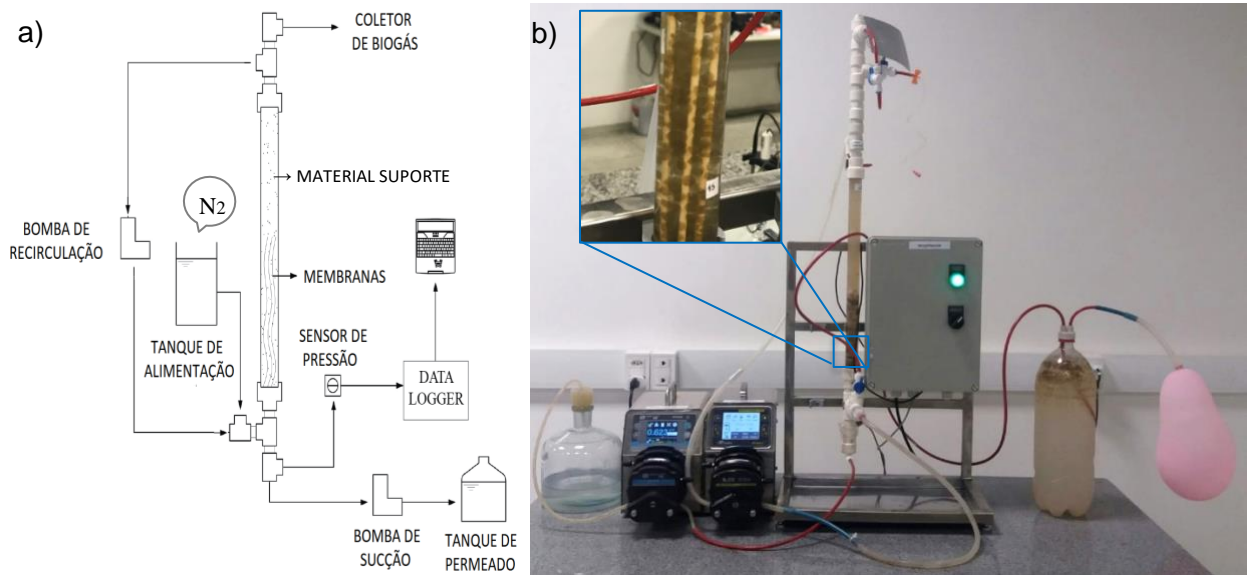
4.2.1 Descrição do sistema experimental

O sistema piloto do biorreator anaeróbico de leito fluidizado com membranas estava instalado no Laboratório de Tecnologias de Tratamento de Águas Urbanas Servidas e Reúso de Água (LabTAUS) da Universidade Federal do ABC. O reator era composto por um tubo de acrílico de 2 cm de diâmetro e 40 cm de altura e mangueira de recirculação com 0,64 cm de diâmetro interno por 200 cm de comprimento, totalizando um volume de 225 mL (Figura 13). O sistema foi operado em fluxo contínuo e alimentado com esgoto sintético. O tanque de alimentação tinha capacidade de 3 L e possuía um balão de nitrogênio em sua extremidade para manter a atmosfera do tanque sem oxigênio.

O reator era equipado com duas bombas peristálticas, uma para fazer a recirculação do lodo e a outra responsável pela sucção do permeado. A vazão de recirculação do AFMBR foi mantida a 60 mL min⁻¹, resultando em velocidade ascensional do material suporte de 11,5 m h⁻¹. Esta vazão foi estabelecida de forma a manter a fluidificação do material suporte sem que este fosse

recirculado juntamente com o licor misto para não danificar a bomba de recirculação e o próprio material. Além disso, na linha de sucção do permeado, havia um transmissor de pressão para monitoramento da PTM conectado a um registrador (Log Chat II da marca NOVUS), que armazenava os dados com intervalo de 30 segundos, para serem transferidos para o computador em arquivos no formato XLSX.

Figura 13 - a) Esquema e b) foto do sistema piloto de AFMBR.



Fonte: Autora (2019).

Dentro do AFMBR, o material suporte utilizado era poliuretano (Bio Contact-N; Nisshinbo Chemical, Japão), que possui formato cilíndrico com 4 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro, tamanho de poro entre 5 a 10 μm e área superficial específica $< 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (KERČMAR; PINTAR, 2017), conforme a Figura 14.

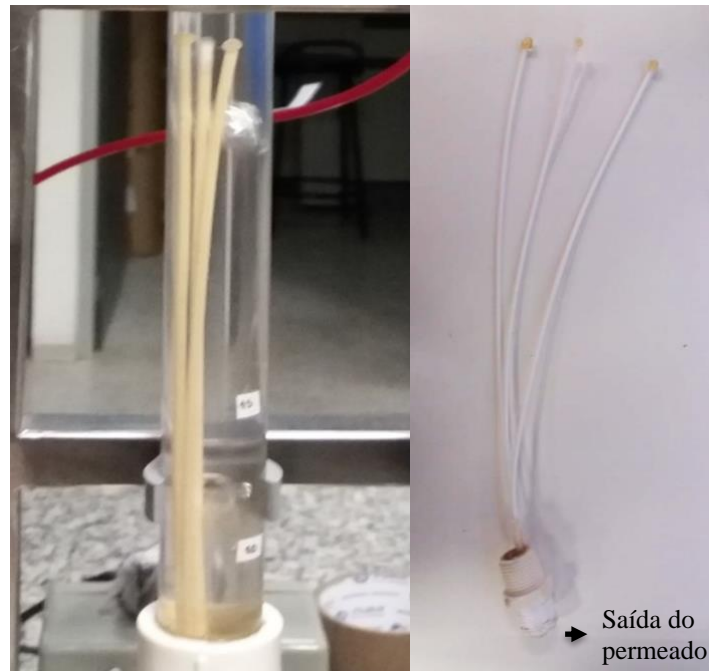
O módulo de membranas era formado por três fibras de membranas poliméricas submersas (PVDF) de ultrafiltração (com porosidade média de 0,03 μm) do tipo fibra oca da marca Koch Membrane Systems, com comprimento de aproximadamente 25 cm e raio externo de 0,13 cm cada, resultando em uma área superficial total de aproximadamente 62 cm^2 (Figura 15).

Figura 14 - Foto do material suporte poliuretano utilizado no AFMBR: (a) material desidratado; (b) material hidratado e (c) material com biofilme.



Fonte: Autora (2019).

Figura 15 - Foto das membranas utilizadas no AFMBR.



Fonte: Autora (2019).

4.2.2 Aclimação, partida e estabilização do sistema AFMBR

O lodo anaeróbio utilizado no AFMBR foi coletado de um reator UASB operado com efluente sanitário. A aclimação do lodo anaeróbio (cerca de 200 mL) foi realizada com efluente

sintético a 27 °C na incubadora sob agitação, por cerca de 6 meses. Neste período, foram monitorados oxigênio dissolvido e o pH do lodo anaeróbio e do efluente sintético usado como alimentação.

A partida do AFMBR, com o lodo anaeróbio em fluxo contínuo, ocorreu no dia 08 de fevereiro de 2018. Durante a estabilização do sistema, fez-se o monitoramento dos parâmetros pH, temperatura, vazão, fluxo, PTM e permeabilidade, até que a concentração de sólidos suspensos totais (SST) atingisse, aproximadamente, 1500 mg L⁻¹.

4.2.3 Efluente sintético

O efluente utilizado para alimentar o AFMBR foi de origem sintética, elaborado em laboratório de modo a simular as características do esgoto sanitário. Conforme a Tabela 5, o efluente sintético foi composto por fontes de matéria orgânica (carboidratos, proteínas e lipídeos), nitrogênio, fósforo, elementos traço (como alguns metais) e os contaminantes de interesse emergente. Vale ressaltar que a concentração dos contaminantes de interesse emergente no efluente sintético justifica-se pelo propósito de caracterizar as rotas de remoção destes compostos, auxiliando a extração e detecção pelos equipamentos e métodos utilizados para as suas análises.

Este efluente sintético foi armazenado à 4 °C com um fator de concentração de 50 vezes e a solução com os contaminantes de interesse emergente com um fator de concentração de 1000 vezes. A diluição em água era feita conforme a necessidade de abastecimento do tanque de alimentação.

Tabela 5 - Composição do esgoto sintético na solução concentrada de preparo.

Classificação do composto	Composição	Concentração (mg L ⁻¹)
Carboidratos	Sacarose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	2800
Proteínas	Extrato de carne	16640
Lipídeos	Óleo de soja	4080
Emulsificante	Detergente neutro	60
Tampão	Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	32000
Sais e micronutrientes	Cloreto de Sódio (NaCl)	12500
	Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ .6H ₂ O)	350
	Cloreto de Cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	225
	Cloreto de Amônio (NH ₄ Cl)	7650
	Fosfato de Potássio Monobásico (KH ₂ PO ₄)	1800
	EDTA Sal Dissódico	1500
	Cloreto Férrico (FeCl ₃ .6H ₂ O)	225
	Ácido Bórico (H ₃ BO ₃)	22,5
	Sulfato de Cobre (CuSO ₄ .5H ₂ O)	4,5
	Cloreto de Manganês II (MnCl ₂ .4H ₂ O)	18
	Molibdato de Sódio (Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O)	9
	Sulfato de Zinco (ZnSO ₄ .7H ₂ O)	18
	Iodeto de Potássio (KI)	27
	Cloreto de Cobalto (CoCl ₂ .6H ₂ O)	22,5
	Contaminantes de interesse emergente	17β-estradiol (E2) (C ₁₈ H ₂₄ O ₂)
17α-etinilestradiol (EE2) (C ₂₀ H ₂₄ O ₂)		400
Amoxicilina (C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S)		100
Diclofenaco (C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂)		200

Fonte: Adaptado de Matsubara (2018).

4.3 Monitoramento da operação do sistema AFMBR

Para monitorar a operação do sistema AFMBR, em termos do desempenho do processo anaeróbio, da separação por membranas e da estrutura do reator foram realizadas as análises de pH, temperatura, potencial de óxido redução (ORP), vazão, fluxo, TDH, PTM, permeabilidade, sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV). Os parâmetros de pH e temperatura foram mensurados com amostras da alimentação e do permeado e a ORP foi mensurada com amostra do licor misto. A determinação destes parâmetros foi feita por meio do medidor de pH, modelo NI PHM da marca Nova Instruments.

O licor misto retirado do sistema foi usado nos ensaios de SST e SSV, conforme o método 2540 do APHA (2012). A quantidade de licor misto a ser retirada do sistema, de modo a manter a idade do lodo igual a 15 dias, foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\theta_c = \frac{m_{sistema}}{m_{retirada}} \quad (1)$$

Onde: θ_c é a idade do lodo em dias; $m_{sistema}$ é a massa de sólidos do sistema (kg_{SSV}) e; $m_{retirada}$ é a massa de sólidos retirada do sistema (kg_{SSV} d⁻¹).

A vazão de saída de cada um dos reatores foi determinada por meio da massa do permeado mensurada durante 30 minutos e calculada de acordo com a Equação 2:

$$Q = \frac{m}{\rho \times t} \quad (2)$$

Onde: Q é a vazão de saída do reator (L h⁻¹) m é a massa (g) do permeado do reator no tempo t (h) e; ρ é a massa específica da água (g L⁻¹).

Assim, foi possível determinar a carga orgânica volumétrica (COV), conforme a Equação 3:

$$COV = \frac{Q_{méd} \times S_o}{V} \quad (3)$$

Onde: A COV é dada em kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹; $Q_{méd}$ é a vazão média afluyente (m³ d⁻¹); S_o é a concentração de DQO do afluyente (kg_{DQO} m⁻³); V é o volume do reator (m³).

A partir dos valores de vazão, foi possível mensurar o TDH com volume do reator de 0,225 L e o fluxo com base na área superficial da membrana, de $6,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, de acordo com as Equações 4, 5 e 6:

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad (4)$$

Onde: O TDH é dado em h; V é o volume do reator (L) e; $Q_{\text{méd}}$ é a vazão média afluyente (L h⁻¹).

$$Fluxo = \frac{Q}{A_{\text{membrana}}} \quad (5)$$

Onde: O $Fluxo$ é dado em L m⁻².h⁻¹; Q é a vazão de saída do reator (L h⁻¹) e A_{membrana} é a área superficial das membranas (m²).

$$Fluxo_{20^{\circ}\text{C}} = \frac{Q}{1,025^{T-20}} \quad (6)$$

Onde: O fluxo normalizado para a temperatura de 20 °C ($Fluxo_{20^{\circ}\text{C}}$) é dado em L m⁻².h⁻¹ e T é a temperatura monitorada em °C

A PTM foi monitorada por meio de sensor (Gulton, modelo GTP 1000, Brasil) com o objetivo de monitorar a taxa de *fouling* em condição de fluxo constante. Assim, é possível verificar que, quanto maior a pressão requerida, maior é a ocorrência do *fouling* nas membranas do biorreator (JUDD; JUDD, 2011). Isto posto, a permeabilidade foi determinada a partir dos valores de fluxo calculados acima juntamente com os dados da PTM de acordo com a Equação 7:

$$Permeabilidade = \frac{Fluxo_{20^{\circ}\text{C}}}{PTM} \quad (7)$$

Onde: A permeabilidade é dada em L bar⁻¹ m⁻².h⁻¹; o fluxo é dado em L m⁻².h⁻¹ e a PTM monitorada é dada em bar.

4.4 Métodos analíticos

4.4.1 Análises físico-químicas

Os métodos analíticos empregados tiveram o intuito de avaliar o desempenho do processo anaeróbico com separação por membranas do AFMBR para a remoção de matéria orgânica e

contaminantes de interesse emergente. Por esta razão, foram realizadas análises físico-químicas em duplicata a fim de avaliar o desempenho do sistema e a qualidade do efluente. Estas análises foram executadas no Laboratório de Análises Ambientais, no Laboratório de Processos Biológicos, no Laboratório de Caracterização de Matrizes Ambientais e no Laboratório de Tecnologias de Tratamento de Águas Urbanas Servidas e Reúso de Água da UFABC - Santo André.

A Tabela 6 apresenta as metodologias empregadas durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa, bem como a unidade de medida, o tipo de amostra utilizada para a análise, a frequência analítica, o equipamento utilizado e o método de referência empregado.

Os métodos analíticos que não pertencem ao *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21th Edition* (APHA, 2012) estão descritos nas seções a seguir.

Tabela 6 - Parâmetros monitorados no AFMBR.

Análise físico-química	Unidade	Amostra	Frequência	Equipamento (marca, modelo)	Método
Alcalinidade	mg _{CaCO3} L ⁻¹	Afluente e efluente	3x semana	Titulador automático (Mettler Toledo, EasyPlus)	2320-B (APHA, 2012)
CH ₄	%	Biogás	2x semana	Cromatógrafo gasoso (Varian Chrompack, CP-3800)	2720-C (APHA, 2012)
Cor	uC	Afluente e efluente	3x semana	Colorímetro (Policontrol, Aquacolor Cor)	2120 (APHA, 2012)
COT	mg L ⁻¹	Afluente e efluente	3x semana	Analizador TOC-L (Shimadzu, 5000A)	5310 B (APHA, 2012)
DBO _{5,20}	mg L ⁻¹	Afluente e efluente	2x semana	Sonda de oxigênio (Thermo Scientific, K08177); Incubadora Refrigerada BOD (Solab, SL-117/250)	5210 (APHA, 2012)
DQO	mg L ⁻¹	Afluente e efluente	3x semana	Bloco digestor (Marconi, MA 4004); Espectrofotômetro (Hach, DR 5000)	5220-D (APHA, 2012)
N-NH ₃	mgN L ⁻¹	Afluente e efluente	1x semana	Destilador (Solab, SL-74); Titulador automático (Mettler Toledo, EasyPlus)	4500-B/C (APHA, 2012)
N-NO ₂	mgN L ⁻¹	Afluente e efluente	1x semana	Cromatógrafo de íons (Metrohm, 883 Basic IC Plus)	4110-B (APHA, 2012)
N-NO ₃	mgN L ⁻¹	Afluente e efluente	1x semana	Cromatógrafo de íons (Metrohm, 883 Basic IC Plus)	4110-B (APHA, 2012)
N total	mgN L ⁻¹	Afluente e efluente	1x semana	Analizador TOC-L/TNM-L (Shimadzu, 5000A)	5310 B (APHA, 2012)
Fósforo total	mgP L ⁻¹	Afluente e efluente	1x semana	Autoclave Vertical (Primatec,CS); Espectrofotômetro (Hach, DR 5000)	4500-P (APHA, 2012)
Sulfato	mg L ⁻¹	Afluente e efluente	1x semana	Cromatógrafo de íons (Metrohm, 883 Basic IC Plus)	4110-B (APHA, 2012)
Turbidez	UNT	Afluente e efluente	3x semana	Turbidímetro (Policontrol, AP 2000)	2130 (APHA, 2012)

Fonte: Autora (2019).

4.4.1.1 Análise dos contaminantes de interesse emergente

A análise dos contaminantes de interesse emergente foi realizada por meio do equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent, 1200 Infinity, EUA) acoplado à detecção por espectrometria de massas (Agilent, 6130, EUA) (LC-MS). A detecção e quantificação de 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, diclofenaco se baseou no método 539 da US EPA (2010) e no método da União Européia (2016), com o uso da coluna C₁₈ (ZORBAX Eclipse XDB, 250 mm x 4,6 mm x 5,0 μ m, Agilent, EUA) à temperatura de 35 °C e volume de injeção de 50 μ L. A fase móvel consistiu de metanol, água deionizada e hidróxido de amônio (0,2% v/v) com vazão de 0,2 mL min⁻¹ em modo de eluição gradiente (Tabela 7). Após a separação cromatográfica, a fase móvel contendo os analitos foi submetida à etapa do módulo de massa, com modo de ionização negativo a uma voltagem de 3000 V. O gás nitrogênio, gerado a partir da vaporização de N₂ líquido, foi utilizado como gás de arraste e secagem a uma vazão de 15 L min⁻¹ a 350 °C e pressão de colisão de 3,4 x 10⁻³ mbar.

Tabela 7 – Gradiente de eluição do método para quantificação de 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, diclofenaco.

Tempo (min)	Água deionizada (%)	Metanol (%)	Hidróxido de amônio (%)
0,0	40	50	10
16,5	40	50	10
17,5	25	65	10
30,0	25	65	10
31,0	5	85	10
35,0	5	85	10
35,1	40	50	10

Fonte: Adaptado de União Européia (2016).

Quanto à quantificação de amoxicilina, o método utilizado se baseou no estudo de Matsubara (2018), com o uso da coluna C₁₈ (ZORBAX Eclipse XDB, 100 mm x 4,6 mm x 3,5 μ m, Agilent, EUA) a temperatura de 25 °C e volume de injeção de 20 μ L. A vazão da fase móvel foi de 0,4 mL min⁻¹, a qual consistiu de acetonitrila e água deionizada, em modo de eluição gradiente (Tabela 8). A fonte de ionização do módulo de massas foi operada no modo positivo a uma voltagem de 4000 V. O gás nitrogênio foi utilizado como gás de arraste e secagem a uma vazão de 10 L min⁻¹ e a 350 °C. A pressão do N₂ no nebulizador foi fixada em 35 psi.

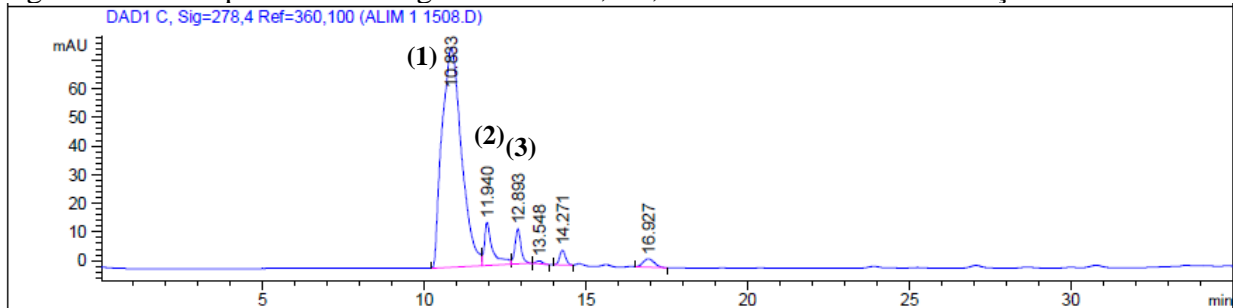
Tabela 8 – Gradiente de eluição do método para quantificação de amoxicilina.

Tempo (min)	Água deionizada (%)	Acetonitrila (%)
0,0	75	25
1,0	99	1
2,0	75	25
6,0	1	99
9,0	99	1
12,0	99	1

Fonte: Adaptado de Matsubara (2018).

A curva de calibração dos contaminantes de interesse emergente foi feita de maneira externa, com a faixa de calibração entre 10 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. O limite de detecção do LC-MS é de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$. A concentração foi calculada de acordo com a área dos picos cromatográficos de cada composto da alimentação e do permeado do sistema, conforme ilustrado nas Figuras 16 e 17. Os outros sinais detectados correspondem aos componentes da matriz da amostra não identificados no presente trabalho.

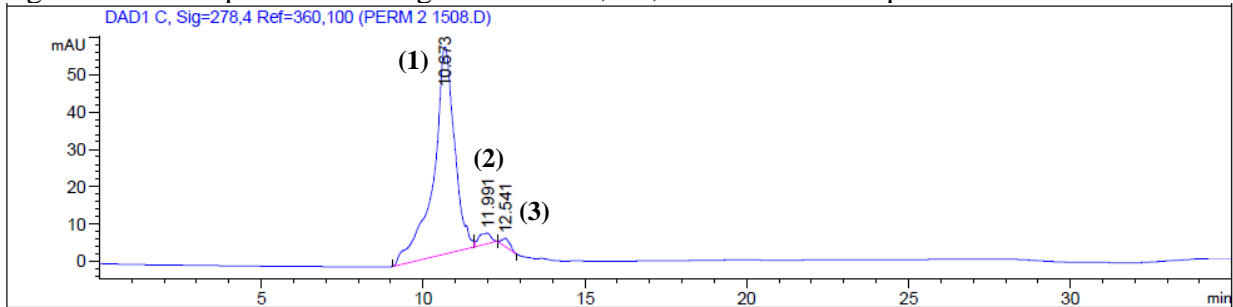
Figura 16 - Exemplo de cromatograma do EE2, E2, e diclofenaco da alimentação.



Legenda: (1) EE2; (2) E2 e; (3) Diclofenaco; UA = unidades arbitrárias.

Fonte: Autora (2019).

Figura 17 - Exemplo de cromatograma do EE2, E2, e diclofenaco do permeado.



Legenda: (1) EE2; (2) E2 e; (3) Diclofenaco; UA = unidades arbitrárias.

Fonte: Autora (2019).

4.5 Análise das contribuições dos mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente

4.5.1 Processo físico químico

Para analisar a remoção dos contaminantes de interesse emergente por hidrólise e fotólise, foram colocados 500 mL de efluente sintético (pH = 7,18) em béqueres com 100 µg L⁻¹ de cada composto. Como o procedimento foi feito em replicata, béqueres foram colocados expostos à luz solar e outros foram condicionados na ausência de luz. Após 48 horas, as amostras foram extraídas em cartuchos e analisadas por LC-MS. Assim, as contribuições dos dois processos foram determinadas da seguinte forma:

$$R_{\text{físico-químico}} = R_{\text{hidrólise}} + R_{\text{fotólise}} \quad (9)$$

Onde: $R_{\text{físico-químico}}$ é a remoção dos contaminantes de interesse emergente no efluente sintético na presença de luz solar; $R_{\text{hidrólise}}$ é a remoção dos contaminantes de interesse emergente no efluente sintético na ausência de luz solar, isto é, por hidrólise e; $R_{\text{fotólise}}$ é a remoção dos contaminantes de interesse emergente por fotólise.

Por fim, a volatilização foi considerada insignificante de acordo com os valores da constante de Henry dos compostos alvo.

4.5.2 Processo biológico

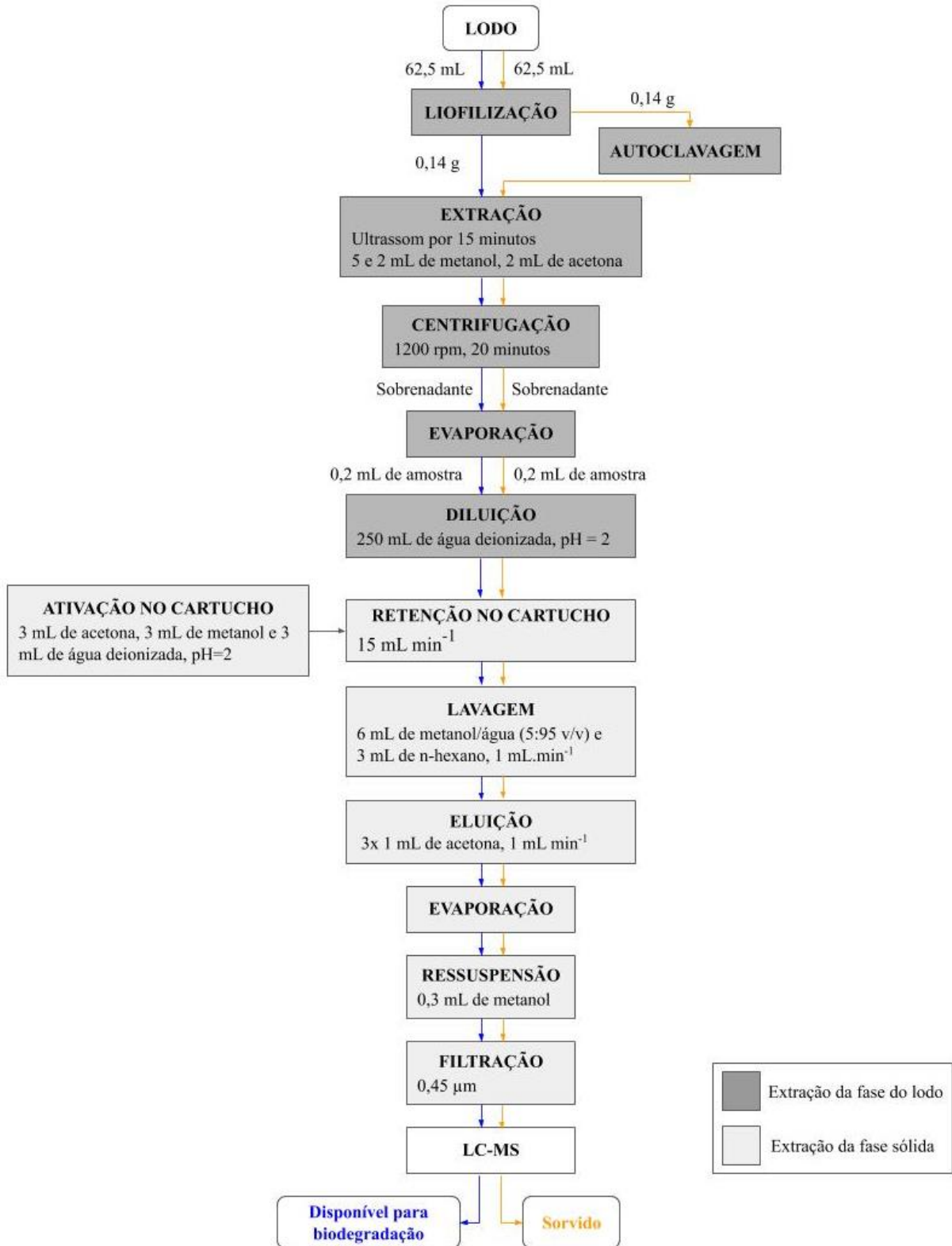
A metodologia utilizada para a análise da contribuição da adsorção no biofilme e da biodegradação na remoção dos contaminantes de interesse emergente se baseou nas metodologias descritas por Martín *et al.* (2010), para as extrações em fase aquosa e na fase do lodo, por Fan *et al.* (2014), para o cálculo de remoções dos contaminantes de interesse emergente e por Monsalvo *et al.* (2014), para a taxa de remoção específica e a capacidade de sorção, conforme apresentadas a seguir. A análise dos contaminantes de interesse emergente em fase aquosa foi realizada com as amostras da alimentação e do permeado do AFMBR, filtradas em membrana filtrante de acetato de celulose com poro de 0,45 µm, para a quantificação por LC-MS.

Quanto à análise dos contaminantes de interesse emergente na fase do lodo (Figura 16), em primeiro lugar, para obter uma amostra homogênea, o lodo foi liofilizado (125 mL). Em seguida,

metade do lodo (0,14 g) foi autoclavado para identificar a parcela sorvida, enquanto a outra parcela não autoclavada (0,14 g) representa o que está disponível para a biodegradação. Depois desse processo, as duas frações passaram por extrações sucessivas de 5 e 2 mL de metanol e 2 mL de acetona, com o uso de ultrassom por 15 minutos. A amostra foi, então, centrifugada a 4000 rpm durante 20 minutos. Recolheu-se o sobrenadante e depois se evaporou até 0,2 mL. O analito concentrado foi diluído para 250 mL com água deionizada acidificada para pH = 2 com ácido sulfúrico. Por fim, foi realizado o procedimento de extração em fase sólida (EFS), como uma técnica de pré-concentração, para isolar os analitos presentes nas amostras.

No processo de EFS, os cartuchos poliméricos da marca Phenomenex (C18, 500 mg, 6 mL) foram ativados por 3 mL de acetona, 3 mL de metanol e 3 mL de água deionizada acidificada a pH=2 com ácido sulfúrico, a um fluxo de cerca de 3 mL min⁻¹. Em seguida, 250 mL de amostra foi introduzida nos cartuchos para a retenção do analito, com fluxo de carga de 15 mL min⁻¹, usando uma bomba peristáltica. Os cartuchos passaram pelo processo de lavagem com 6 mL de mistura de metanol/água (5:95 v/v) e 3 mL de n-hexano a um fluxo de 1 mL min⁻¹, para retirar os interferentes menos retidos que o analito. Depois, os cartuchos foram eluídos com três alíquotas de 1 mL de acetona a um fluxo de 1 mL min⁻¹ e o analito foi evaporado até a secura. O extrato foi dissolvido em 0,3 mL de metanol, filtrado por meio de um filtro de nylon de 0,45 µm e, então, 20 µL foi injetado no sistema de LC-MS.

Figura 18 - Fluxograma da análise dos contaminantes de interesse emergente na fase do lodo.



Fonte: Autora (2019).

O desempenho do AFMBR foi determinado de acordo com as eficiências de remoção dos contaminantes de interesse emergente analisados, calculadas pelas Equações 10 e 11:

$$R_{total} = 100 \times \left(1 - \frac{C_{permeado}}{C_{afluente}}\right) \% \quad (10)$$

$$R_{membrana} = 100 \times \left(\frac{C_{suspensão}}{C_{afluente}} - \frac{C_{permeado}}{C_{afluente}}\right) \% \quad (11)$$

Onde R_{total} é a eficiência de remoção total de cada fármaco, incluindo adsorção, biodegradação e retenção de membrana (%); $C_{afluente}$ é a concentração de fármaco no afluente ($\mu\text{g L}^{-1}$); $C_{permeado}$ é a concentração de fármacos no permeado pela membrana ($\mu\text{g L}^{-1}$); $R_{membrana}$ é a eficiência de remoção de fármacos causada pela membrana (%) e $C_{suspensão}$ é a concentração de fármacos no licor misto do reator ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Para a análise da remoção de contaminantes de interesse emergente por adsorção do material suporte e biodegradação, o conteúdo de fármacos residuais em fase aquosa e a acumulação na fase do lodo obtidos anteriormente representam a quantidade de remoção total e de remoção por adsorção. A fração de biodegradação foi calculada por:

$$R_{biodegradação} = 100 \times \left(1 - \frac{C_{res}}{C_{in}} - \frac{C_{lodo}}{C_{in}}\right) \% \quad (12)$$

Onde $R_{biodegradação}$ é a eficiência de remoção de fármacos causada pela biodegradação (%); C_{res} é a concentração residual de fármacos na fase aquosa ($\mu\text{g L}^{-1}$); C_{lodo} é a concentração de fármacos removida por adsorção ($\mu\text{g L}^{-1}$) e C_{in} é a concentração inicial de fármacos ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Por último, foram calculadas a capacidade de sorção e a taxa de remoção específica de biodegradação para cada um dos compostos, conforme as Equações 13 e 14:

$$T_r = \frac{Q \times (C_{in} - C_{out}) - (X_{SST} \times q)}{X} \quad (13)$$

$$q = \frac{C_s}{X_{SST}} \quad (14)$$

Onde T_r a taxa de remoção específica ($\mu\text{g kg}_{SSV}^{-1} \text{h}^{-1}$); Q é o fluxo (L h^{-1}), C_{in} e C_{out} são as concentrações de CE na entrada e saída do sistema ($\mu\text{g L}^{-1}$); C_s é a concentração do CE sorvido na

biomassa ($\mu\text{g L}^{-1}$); X_{SST} é a quantidade de SST purgada ($\text{kg}_{\text{SST}} \text{h}^{-1}$); q é a capacidade de sorção de CE na biomassa ($\mu\text{g kg}_{\text{SST}}^{-1}$) e; X a quantidade de SSV presente no biorreator (kg_{SSV}).

4.6 Análise de fitotoxicidade

O teste de fitotoxicidade selecionado como ensaio de ecotoxicidade foi o de germinação e comprimento de raízes, baseado nas recomendações da USEPA (1989). Os ensaios foram realizados com as amostras de alimentação e permeado, a fim de verificar a possibilidade de melhoria da condição de fitotoxicidade no efluente.

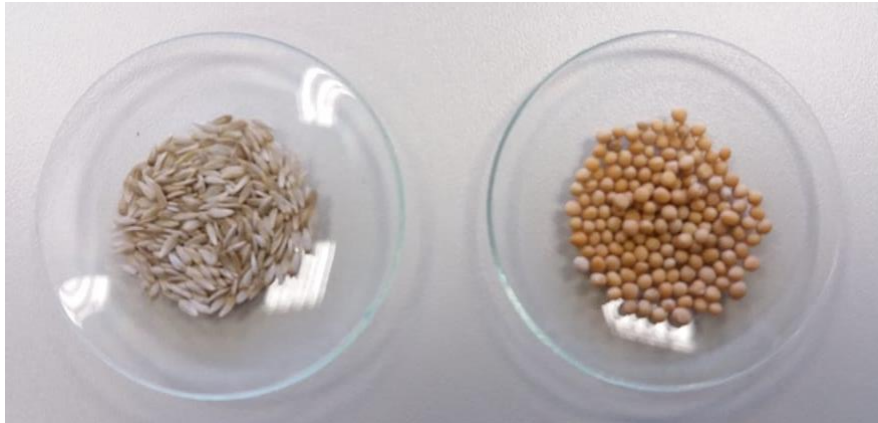
Desta forma, o teste foi feito com o uso de sementes de alface (espécie *Lactuca sativa*, tipo Boston Branca, da marca Isla Sementes) e mostarda (espécie *Sinapis alba*, tipo Branca, da marca Produtos Sampaio) (Figura 19), considerando o comprimento das raízes após um determinado tempo de exposição às amostras, bem como o número de sementes que germinaram durante o período de acompanhamento do teste. Para o controle positivo, utilizou-se uma solução de água ISO que possui condições ótimas para a germinação. Assim, foram colocadas 10 sementes de alface e mostarda em placas de Petri (diâmetro de 90 mm) com papel de filtro umedecido com as amostras teste (Figura 20), incubadas a 25 °C durante 120 h e 48 h, respectivamente.

Após este período, determinou-se o comprimento das raízes, medido com paquímetro (resolução = 0,01 mm), e o número de sementes germinadas. Estes valores foram utilizados para calcular o índice de germinação (IG) conforme a Equação 13 de Burton *et al.* (2001):

$$IG = \frac{G_s \times L_s}{G_c \times L_c} \times 100 \quad (13)$$

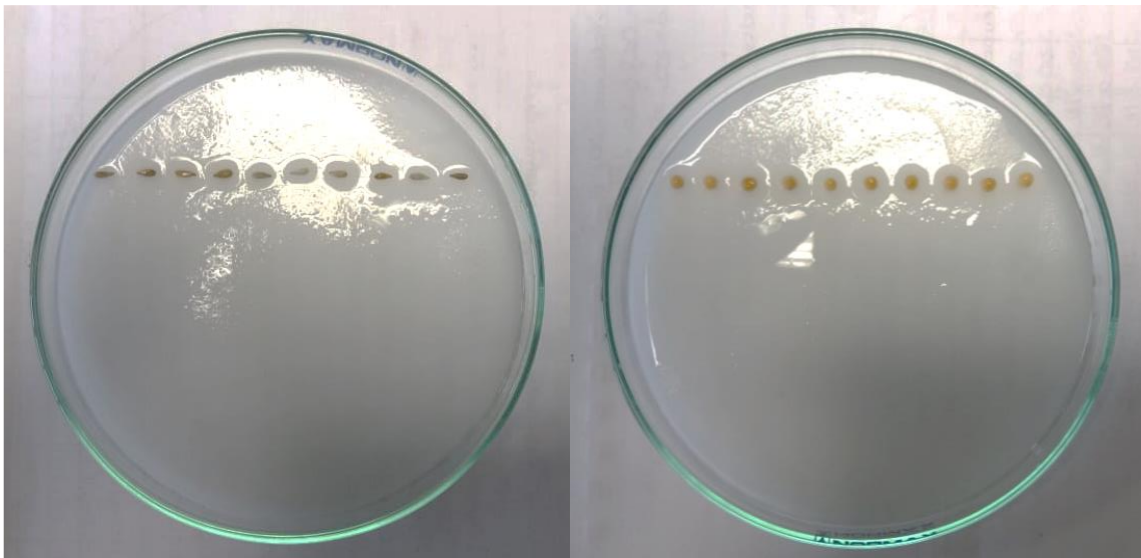
Onde: G_s é número de sementes germinadas na amostra (corrigido para 10 sementes); L_s é comprimento médio da raiz (mm) da amostra; G_c é número de sementes germinadas no controle (corrigido para 10 sementes); L_c é comprimento médio das raízes (mm) do controle.

Figura 19 - Sementes de alface e mostarda, respectivamente.



Fonte: Autora (2019).

Figura 20 - Disposição das sementes de alface e mostarda, respectivamente, nas placas de Petri.



Fonte: Autora (2019).

Após a determinação desses índices, a avaliação qualitativa de fitotoxicidade foi verificada conforme a classificação de (BELO, 2011; KOHATSU *et al.*, 2018), disposta na Tabela 9.

Tabela 9 - Classificação qualitativa de fitotoxicidade.

Resposta percentual	Classificação do material analisado
> 100	O material potencializa a germinação e o crescimento das raízes de plantas
80 – 100	Não fitotóxico, composto maturado
60 – 80	Moderadamente fitotóxico
30 – 60	Fitotóxico
< 30	Muito fitotóxico

Fonte: Belo (2011); Kohatsu *et al.* (2018).

4.7 Análise estatística

Para a análise dos resultados, foi realizado, primeiramente, a Análise Exploratória de Dados (AED), de maneira a examinar previamente os dados a fim de entendimento básico das relações existentes entre as variáveis analisadas. Assim, foram feitas análises estatísticas descritivas, tais como: média (méd), desvio padrão (DP), coeficiente de variação (CV), valor máximo (máx), valor mínimo (mín) de acordo com o número de dados (n), fornecendo ordem, estrutura e significado aos dados. Com isso, foi possível representar os dados graficamente a partir de diagramas de dispersão, histogramas, *boxplot*, entre outros.

Isto posto, as diferentes condições propostas foram estudadas mediante análise estatística. De acordo com o teste de normalidade, os dados foram submetidos aos testes de Kruskal-Wallis e Moods Median em vista do caráter não paramétrico, sendo um procedimento de comparação entre três ou mais tratamentos, e ao Teste Tukey, que permite testar todo e qualquer contraste entre duas médias de tratamentos. Para os três testes, valores de $p < 0,05$ ilustram diferença significativa. Deste modo, os resultados obtidos para as diferentes condições operacionais foram comparados em ambas as etapas experimentais. Ao final das análises, estes métodos selecionados permitiram compreender quantitativamente o mecanismo e desempenho do AFMBR, bem como avaliar o seu potencial na remoção de matéria orgânica, contaminantes de interesse emergente e demais parâmetros operacionais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesta seção representam resultados do presente projeto de pesquisa durante o período de 02 de março de 2018 até 30 de novembro de 2018. Estão presentes os resultados de desempenho do sistema referentes ao monitoramento das condições ambientais do reator; à eficiência (E) de remoção de matéria orgânica, contaminantes de interesse emergente, cor, turbidez, fósforo, nitrogênio e ecotoxicidade das Fases 1, 2 e 3.

5.1 Aclimação, partida e estabilização do sistema AFMBR

O período de aclimação do lodo anaeróbio foi de 07 de agosto de 2017 até 06 de novembro de 2017. O efluente sintético usado como alimentação apresentou valores de oxigênio dissolvido de $0,23 \pm 0,33$ mg L⁻¹ e de pH igual a $7,51 \pm 0,08$, enquanto o lodo anaeróbio apresentou valores de oxigênio dissolvido igual a $0,04 \pm 0,03$ mg L⁻¹ e de pH igual a $6,57 \pm 0,49$. Estes resultados demonstram condição anaeróbia adequada, com ausência de oxigênio para a respiração celular (LEI *et al.*, 2018).

Após a partida do sistema AFMBR em fluxo contínuo, os parâmetros monitorados até o início da primeira fase são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de pH, temperatura, vazão, PTM, fluxo a 20°C e permeabilidade monitorados na Etapa 1.

	pH	T (°C)	Vazão (L h ⁻¹)	PTM (bar)	Fluxo _{20°C} (L m ⁻² h ⁻¹)	Permeabilidade (L bar ⁻¹ m ⁻² h ⁻¹)
Alimentação	$7,2 \pm 0,2$	$25,6 \pm 0,9$				
Permeado	$7,6 \pm 0,3$	$26,0 \pm 0,5$	$0,0166 \pm 0,0003$	$0,03 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,06$	249 ± 285

Fonte: Autora (2019).

A partir da Tabela 10, nota-se que os valores monitorados estavam dentro dos valores típicos de operação de um sistema AFMBR. Conforme estudos em AnMBR, os parâmetros devem estar nas seguintes faixas: pH entre 6,6 e 8,0; temperatura entre 10 e 30 °C e; PTM < 0,2 bar (BAE *et al.*, 2014; LEI *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2018). Portanto, foi dado o início da Fase 1 de operação.

5.2 Condição operacional do AFMBR

As Tabelas 11 e 12 resumem os parâmetros monitorados para a avaliação do desempenho do AFMBR durante as Fases 1, 2 e 3. Os resultados da Tabela 10 foram determinados de acordo com

o monitoramento direto no AFMBR e no licor misto, enquanto os resultados da Tabela 11 foram estimados de acordo com a alimentação e o permeado do sistema.

Tabela 11 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP) e número de dados (n) de TDH, vazão, SST, SSV, COV e ORP monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.

Parâmetro	Fase	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	n
TDH (h)	1	12,9	1,5	11,4	16,8	11	54
	2	12,7	1,6	12,8	15,6	11,7	31
	3	6,5	0,95	14,7	10,1	5,9	32
Vazão (L h⁻¹)	1	0,018	0,002	11,3	0,020	0,013	54
	2	0,018	0,002	11,0	0,019	0,014	31
	3	0,036	0,004	11,2	0,038	0,022	32
SST (mg L⁻¹)	1	1195	350	29,3	1587	580	12
	2	1489	277	18,6	2060	967	14
	3	1179	381	32,3	2057	727	12
SSV (mg L⁻¹)	1	1122	334	29,8	1514	558	12
	2	1386	288	20,8	1994	856	14
	3	1090	367	33,7	1924	625	12
COV (kgDQO m⁻³ d⁻¹)	1	1,07	0,43	39,8	1,74	0,35	8
	2	1,41	0,37	26	1,86	0,8	8
	3	2,19	0,69	31,6	3,19	1,45	7
ORP (mV)	1	-	-	-	-	-	-
	2	-204	36	17,4	-146	-253	10
	3	-184	20	11	-147	-215	8

Nota: ¹ Valores em %.

Fonte: Autora (2019).

Tabela 12 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP) e número de dados (n) de alcalinidade, pH e temperatura monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.

Fase	Alimentação						Permeado					
	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	n	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	n
Alcalinidade (mgCaCO₃ L⁻¹)	1	221,7	91,2	41,1	363,8	61,5	158,3	66,9	42,2	310,8	31,1	21
	2	278,9	37,1	13,3	318,1	165,5	284,6	67,2	23,6	372,2	175,6	17
	3	343,4	61,7	18,0	443,1	262,8	367,8	44,7	12,2	438,4	319,0	12
pH	1	6,71	0,93	13,8	8,99	4,30	7,30	0,59	8,01	8,35	5,86	54
	2	6,61	0,32	4,9	7,55	6,23	7,35	0,22	3,1	7,87	6,94	31
	3	6,55	0,09	1,3	6,77	6,41	7,50	0,21	2,84	7,87	7,12	34
Temperatura (°C)	1	24,6	3,0	12,1	31,3	18,0	24,7	2,9	11,9	28,2	18,0	54
	2	18,0	1,2	6,9	20,0	16,3	18,4	1,1	5,8	20,2	16,8	31
	3	20,6	1,2	6,0	22,8	18,5	20,8	1,3	6,2	23,0	18,0	34

Nota: ¹ Valor em %.

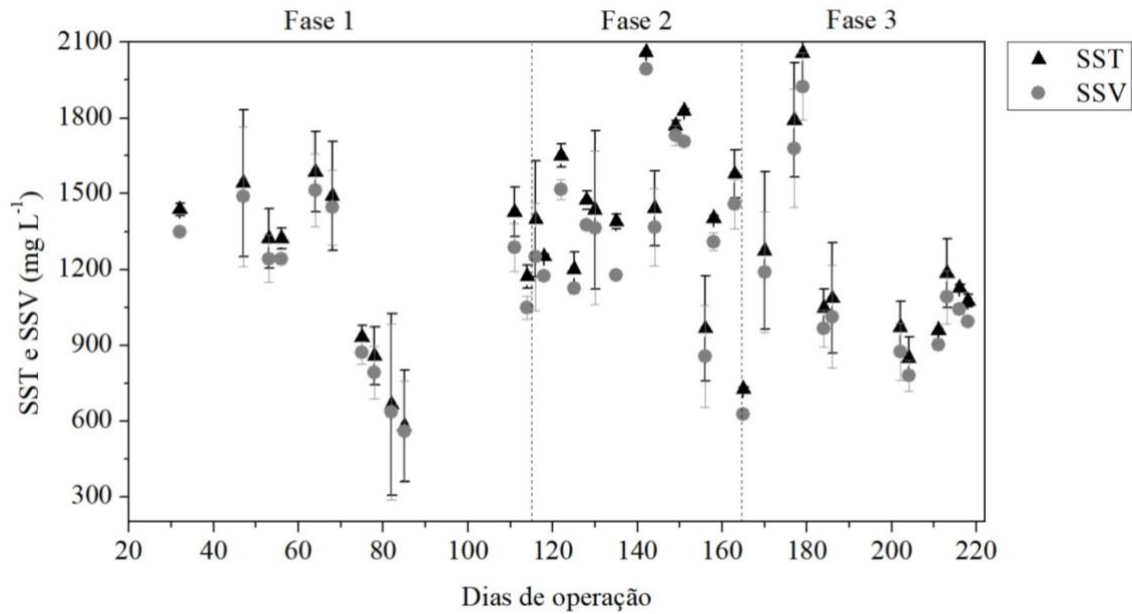
Fonte: Autora (2019).

De acordo com a Tabela 11, o TDH foi de 12,9 h na Fase 1 e 12,7 h na Fase 2, com idade do lodo de 15 dias, o teste de Tukey não apresentou diferença significativa entre as duas fases ($p = 0,447$). Enquanto, na Fase 3, o AFMBR foi operado com o TDH de 6,5 h.

O parâmetro ORP indica a condição redox do sistema, ou seja, em meio anaeróbio, onde a respiração celular acontece na ausência de oxigênio, os valores de ORP são menores do que -100 mV (MA *et al.*, 2018). Embora não tenha sido possível determinar o ORP do licor misto durante a Fase 1 devido à dificuldade de manusear o sistema, os valores das Fases 2 (-204 ± 36 mV) e 3 (-184 ± 20 mV) estão de acordo com o estudo de Song *et al.* (2018a), que encontrou ORP em AnMBR igual a -190 ± 14 mV.

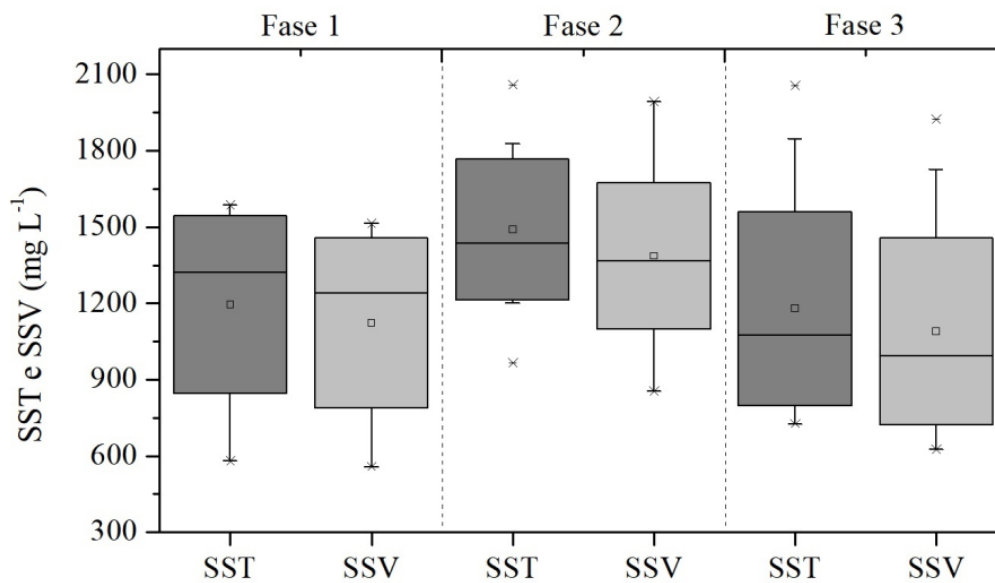
A partir das Figuras 21 e 22, nota-se que a Fase 1 apresentou valores de sólidos mais baixos em relação a Fase 2, sendo, respectivamente, 1195 mg L⁻¹ e 1489 mg L⁻¹ de SST e 1122 mg L⁻¹ e 1386 mg L⁻¹ de SSV. Estes resultados estão de acordo com os valores de COV iguais a 1,07 kgDQO m⁻³ d⁻¹ e 1,41 kgDQO m⁻³ d⁻¹, respectivamente, para as Fases 1 e 2, os quais se encontram dentro da faixa recomendada na literatura, que varia entre 1,0 kgDQO m⁻³ d⁻¹ e 3,0 kgDQO m⁻³ d⁻¹ (OZGUN *et al.*, 2013; DUTTA *et al.*, 2014). Além disso, a concentração de sólidos também demonstra que a introdução de contaminantes de interesse emergente no sistema durante a Fase 2 não afetou o desenvolvimento da biomassa, principalmente quanto à amoxicilina que possui ação antimicrobiana. No entanto, durante a Fase 3, embora a COV tenha aumentado para 2,19 kgDQO m⁻³ d⁻¹ em virtude do aumento da vazão da alimentação de 0,018 L h⁻¹ para 0,036 L h⁻¹, os SST e SSV permaneceram com 1179 mg L⁻¹ e 1090 mg L⁻¹, respectivamente.

Figura 21 - Variação temporal de SST e SSV (mg L^{-1}) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Figura 22 - Variação de SST e SSV (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.

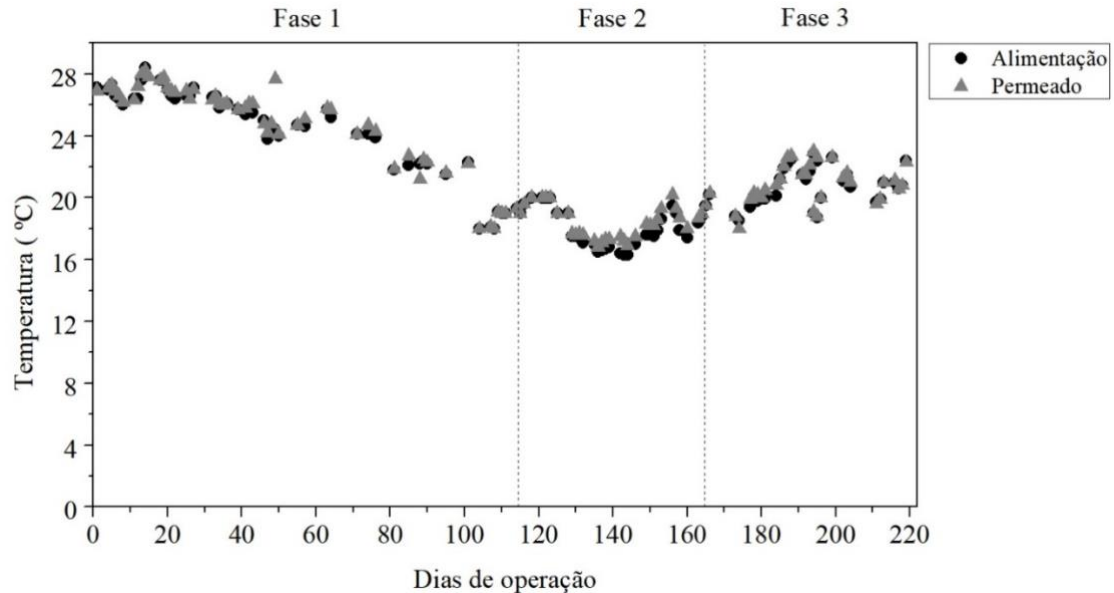


Fonte: Autora (2019).

A Figura 23 apresenta a variação temporal da temperatura durante o período de monitoramento das Fases 1, 2 e 3. Os testes estatísticos indicaram que as médias das três Fases são significativamente diferentes ($p < 0,05$). Observa-se que houve queda da temperatura da Fase 1 ($24,6 \pm 3,0 \text{ } ^\circ\text{C}$) para a Fase 2 ($18,0 \pm 1,2 \text{ } ^\circ\text{C}$). Tal fato ocorreu pela alteração da localização do

AFMBR, bem como a mudança de estação do ano. Contudo, percebe-se que a diminuição da temperatura durante a Fase 2 não alterou a atividade metabólica da população microbiana. Durante a Fase 3, a temperatura subiu novamente para $(20,6 \pm 1,2)$ °C, devido à mudança de estação.

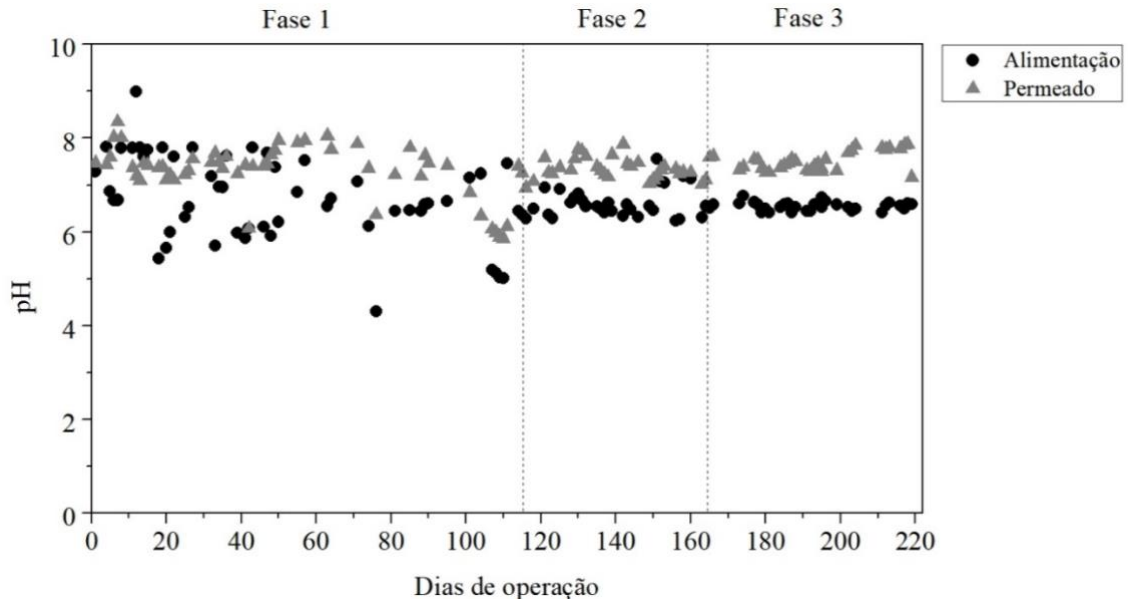
Figura 23 - Variação temporal da temperatura (°C) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

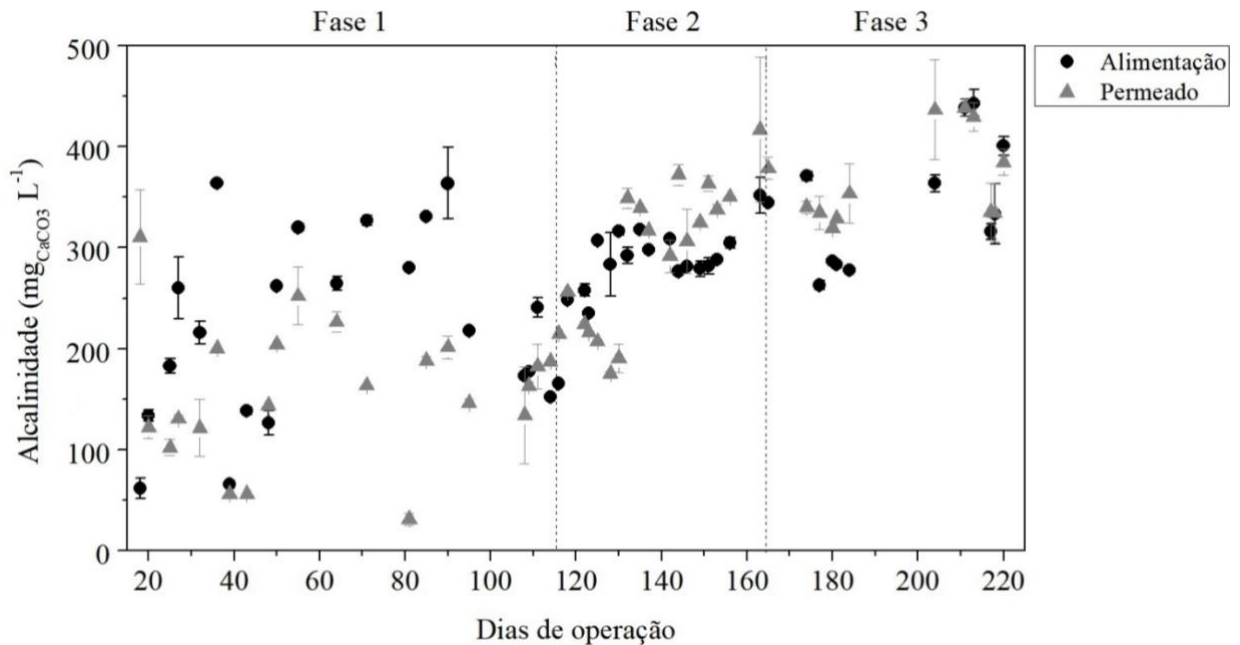
As Figuras 24 e 25 apresentam a variação temporal do pH e da alcalinidade, respectivamente, durante o período de monitoramento das Fases 1, 2 e 3. A variação do pH durante a Fase 1 se dá em razão da queda constante dos valores de alcalinidade nas amostras de alimentação do sistema, uma vez que pequenos abaixamentos de pH implicam no consumo de elevada quantidade de alcalinidade, diminuindo a capacidade de tamponamento do meio (CHERNICHARO, 1997).

Figura 24 - Variação temporal de pH durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Figura 25 - Variação temporal de alcalinidade ($\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Lei *et al.* (2018) calcularam que o valor mínimo da alcalinidade do bicarbonato para que ocorra a metanogênese deve ser $236 \text{ mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ quando o pH é $> 6,6$. Assim, de maneira a garantir uma condição mais favorável e estável para a biomassa anaeróbia, dosagens crescentes de

bicarbonato de sódio foram testadas até estabelecer a concentração de 640 mgCaCO₃ L⁻¹. Mesmo com a variação dos valores de pH, o teste de Tukey não revelou diferença significativa entre as médias das três Fases somente para a amostras da alimentação ($p > 0,05$), mas houve diferença significativa referente à alcalinidade ($p < 0,05$). Isto pode ser justificado, visto que a alcalinidade média da Fase 1 não se mostrou abaixo daquela indicada no estudo citado, ou seja, foi de 221,7 mgCaCO₃ L⁻¹ para a alimentação e 158,3 mgCaCO₃ L⁻¹ para o permeado. Quanto ao aumento da alcalinidade do permeado das Fases 2 e 3 em relação à alimentação, este pode ter ocorrido devido à digestão do acetato de sódio e à amonificação formarem, respectivamente, bicarbonato de sódio e bicarbonato de amônia (HAANDEL; LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997).

Por último, a alcalinidade também é influenciada pela temperatura ambiente. Em temperaturas abaixo de 20 °C, a solubilidade dos compostos gasosos aumenta, tais como sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. O aumento da concentração dissolvida desses gases pode diminuir o pH do meio em virtude da formação de ácidos (LEI *et al.*, 2018). Assim, é possível notar que a temperatura da Fase 3 aumentou em relação à Fase 2, bem como a alcalinidade.

5.3 Desempenho hidráulico das membranas

Para avaliar o desempenho hidráulico das membranas durante o período de operação do AFMBR, utilizou-se como parâmetros de controle a PTM, o fluxo normalizado a 20°C e a permeabilidade, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP) e número de dados (n) de PTM, fluxo a 20°C e permeabilidade monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.

Parâmetro	Fase	Média	DP	CV¹	Máx	Mín	n
PTM (bar)	1	0,09	0,14	154,7	0,96	0	51
	2	0,17	0,11	63,7	0,34	-0,04	35
	3	0,42	0,20	47	0,75	0,09	34
Fluxo a 20° C (L m⁻² h⁻¹)	1	2,5	0,5	15,9	3,3	2,1	55
	2	3,0	0,3	9,9	3,3	2,5	29
	3	5,6	0,7	12,1	6,4	3,4	32
Permeabilidade (L bar⁻¹ m⁻² h⁻¹)	1	93,7	137,2	146,4	603,5	3,1	49
	2	20,1	18,3	91,2	72,5	9,1	26
	3	18,4	12,9	70,0	68,5	4,5	31

Nota: ¹ Valor em %.

Fonte: Autora (2019).

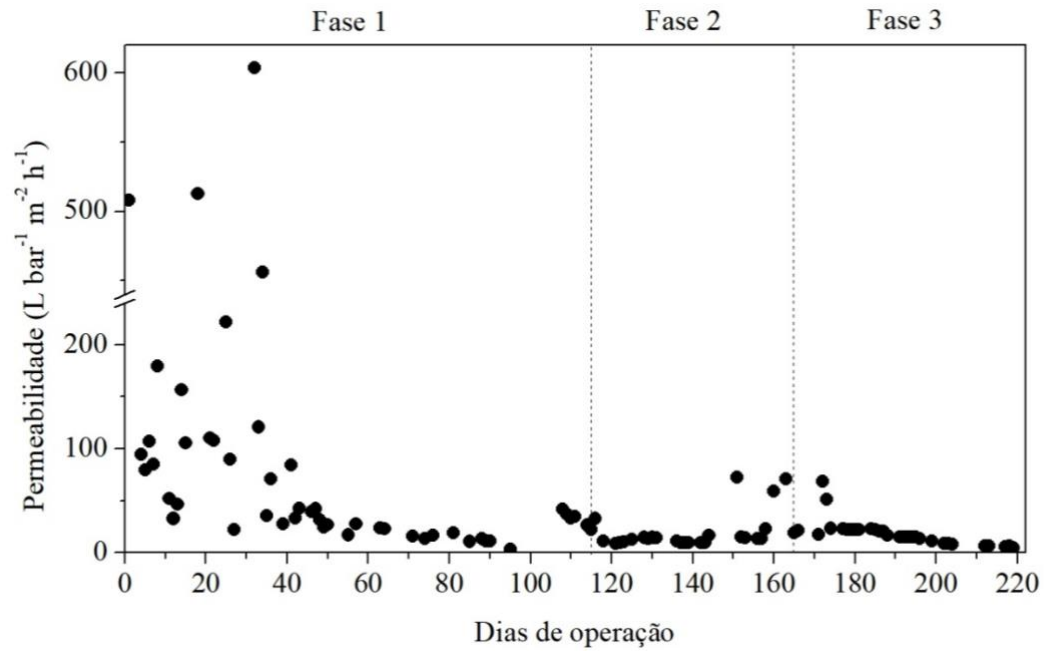
Comparando as Fases 1, 2 e 3, os testes estatísticos demonstraram diferenças significativas entre as médias de todos os parâmetros. A PTM aumentou de 0,09 bar na Fase 1 para 0,17 bar na Fase 2 ($p = 0,042$), embora o fluxo tenha aumentado de $2,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na Fase 1 para $3,0 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na Fase 2 ($p = 7,5 \times 10^{-5}$). Já na Fase 3, com o aumento do fluxo para $5,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, a PTM foi de 0,17 bar para 0,42 bar ($p = 0$).

Em relação à permeabilidade, o teste de Kruskal-Wallis apresentou diferença significativa entre as três Fases, mas o teste de Tukey revelou as médias das Fases 2 e 3 são significativamente iguais ($p = 0,998$). Deste modo, percebe-se que a permeabilidade não foi um indicador adequado de desempenho durante as fases, uma vez que pequenas flutuações dos valores de PTM e fluxo no início da Fase 1 resultaram em grande variabilidade dos valores de permeabilidade (Figura 26).

Conforme a Figura 27, nota-se que, durante os primeiros 71 dias, a PTM se manteve estável e abaixo de 0,2 bar. Segundo Bae *et al.* (2014), tem sido amplamente considerado que a PTM de 0,3 bar é o nível máximo admissível para a operação adequada. Embora as médias de PTM na Fase 1 (0,09 bar) e na Fase 2 (0,17 bar) estejam de acordo com outros estudos em AFMBR (ASLAM *et al.*, 2014; BAE *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2014), a Fase 3 teve registros de valores altos em consequência do aumento do fluxo (Figura 28).

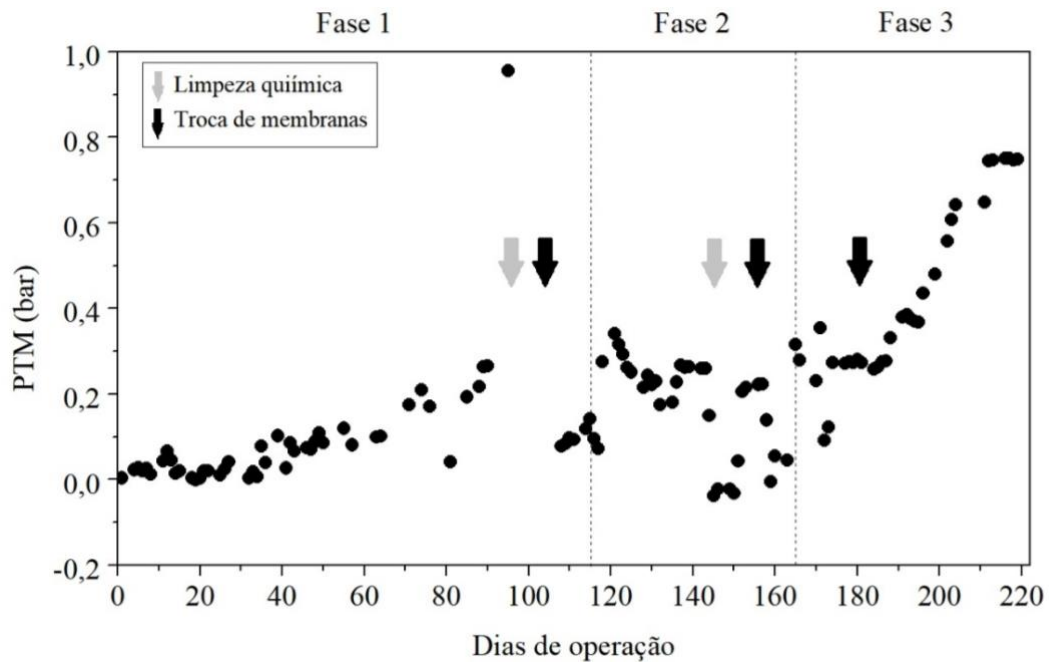
A integridade da membrana está diretamente relacionada a sua vida útil. Quando os valores de PTM foram constantemente registrados acima do determinado no delineamento experimental, mesmo com ajustes feitos na bomba, foi realizada a limpeza química de recuperação das membranas de maneira a manter a condição estabelecida, isto é, TDH igual a 12 horas para as Fases 1 e 2 e TDH igual a 6 horas para a Fase 3. Desta forma, as limpezas químicas de recuperação ocorreram nos dias 95° (04 de junho de 2018) e 144° (15 de agosto de 2018) de operação (Figura 26). Entretanto, logo depois, foi necessário colocar um novo módulo de membranas, pois o fluxo continuava alto. Assim, as trocas do módulo de membranas ocorreram nos dias 97° (29 de junho de 2018), 158° (29 de agosto de 2018) e 179° (19 de setembro de 2018). Além disso, também houveram eventos de rompimento das membranas, o qual foi determinado de acordo com a alta turbidez do permeado nos dias 151° (22 de agosto de 2018) e 174° (14 de setembro de 2018). Vale destacar que a dificuldade referente à estabilidade do módulo de membranas foi devida à configuração do reator e não quanto à operação do sistema.

Figura 26 - Variação temporal de permeabilidade ($L \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) durante o período de monitoramento.



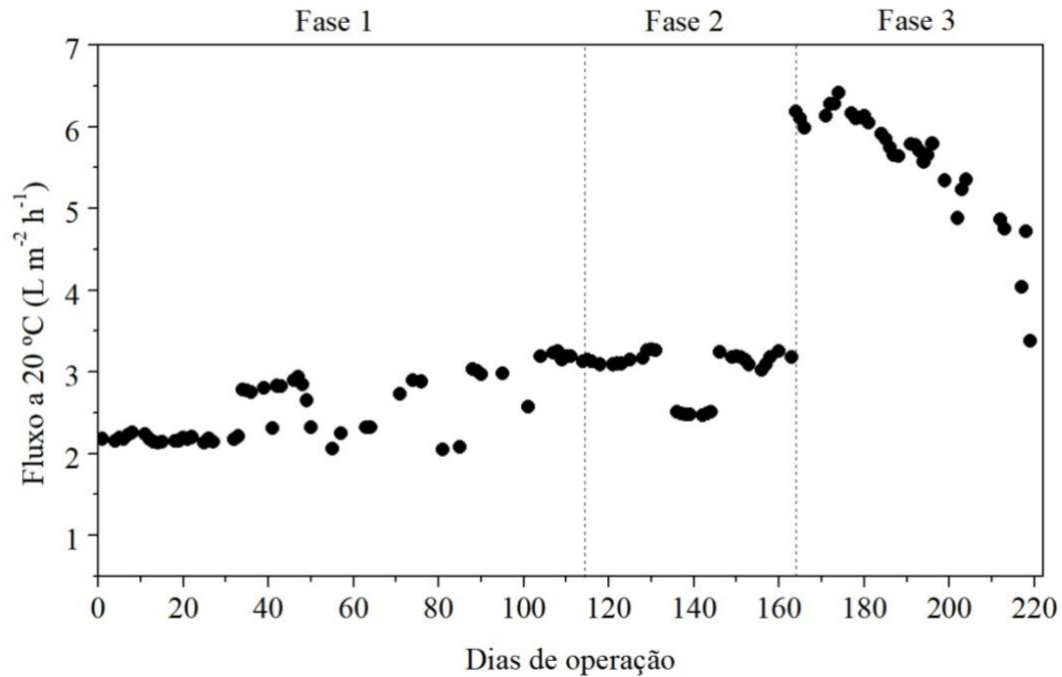
Fonte: Autora (2019).

Figura 27 - Variação temporal de PTM (bar) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Figura 28 - Variação temporal do fluxo a 20°C (L m⁻² h⁻¹) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

5.4 Avaliação da qualidade do efluente

5.4.1 Avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez

Os aspectos estéticos de cor e turbidez da alimentação e permeado do sistema foram determinados com o intuito de avaliar o potencial de clarificação do efluente. Os resultados do desempenho do AFMBR para a remoção de cor e turbidez durante o período de monitoramento das Fases 1, 2 e 3 são apresentados na Tabela 14 e nas Figuras 29 a 32.

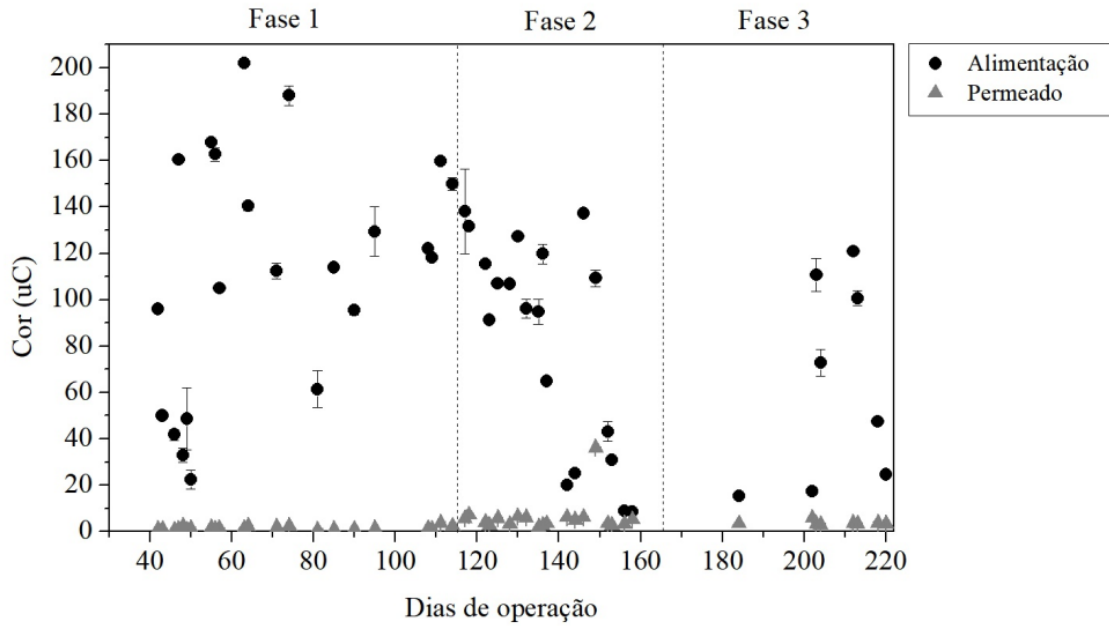
Tabela 14 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de cor e turbidez monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.

	Fase	Alimentação					Permeado						
		Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	n	E ¹
Cor (uC)	1	110,4	52,1	47,3	201,9	22,5	1,6	0,7	46,4	3,9	0,8	21	-
	2	83,0	45,9	55,3	138,2	8,6	6,3	7,4	118,1	36,3	2,1	19	-
	3	63,8	43,4	68,1	120,9	15,4	3,8	0,9	23,7	6,0	3,2	8	-
Turbidez (UNT)	1	34,8	19,2	55,2	78,7	11,1	0,2	0,5	255,1	2,1	0,0	21	99,5
	2	48,8	36,7	75,1	123,9	7,8	1,4	1,6	111,1	5,9	0,3	17	94,9
	3	23,5	20,0	85,2	71,5	11,5	1,3	1,0	75,0	3,4	0,6	8	92,2

Nota: ¹ Valores em %.

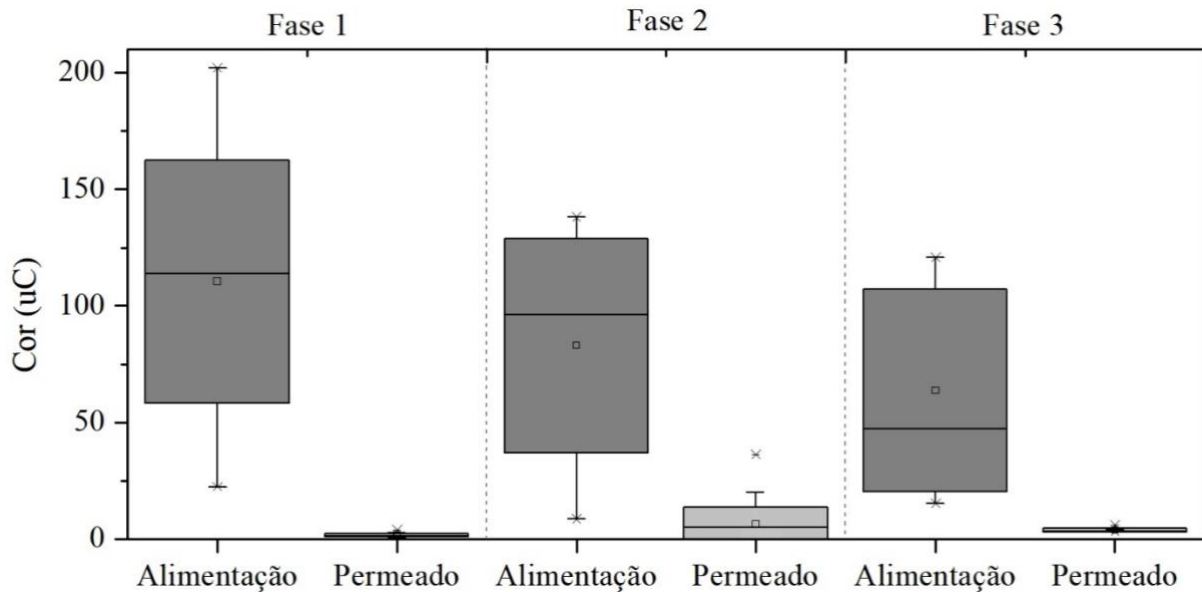
Fonte: Autora (2019).

Figura 29 - Variação temporal de cor (uC) durante o período de monitoramento.



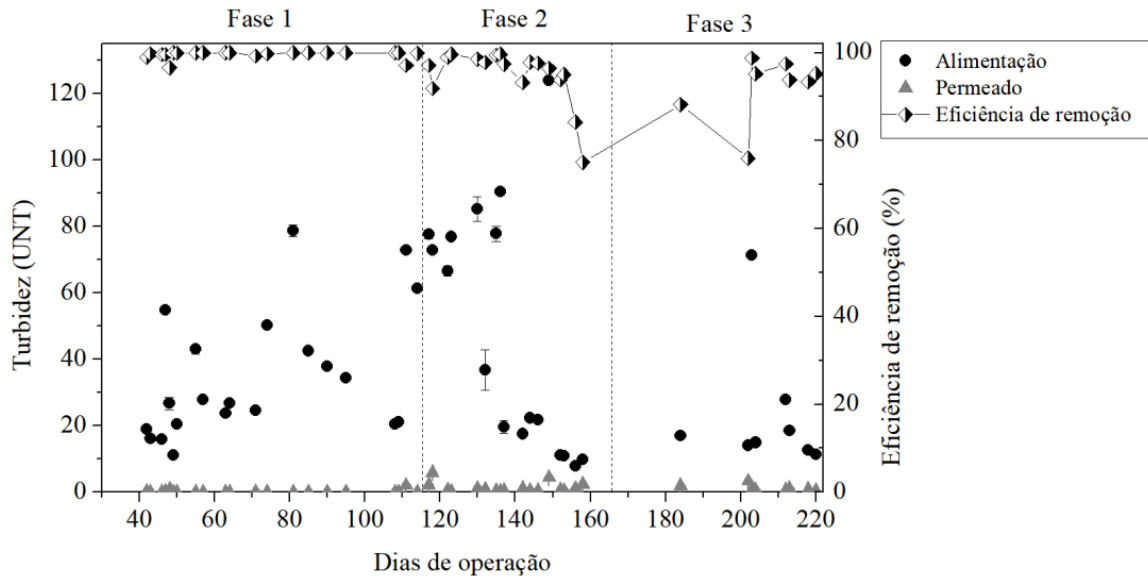
Fonte: Autora (2019).

Figura 30 - Variação de cor (uC) entre as Fases 1, 2 e 3.



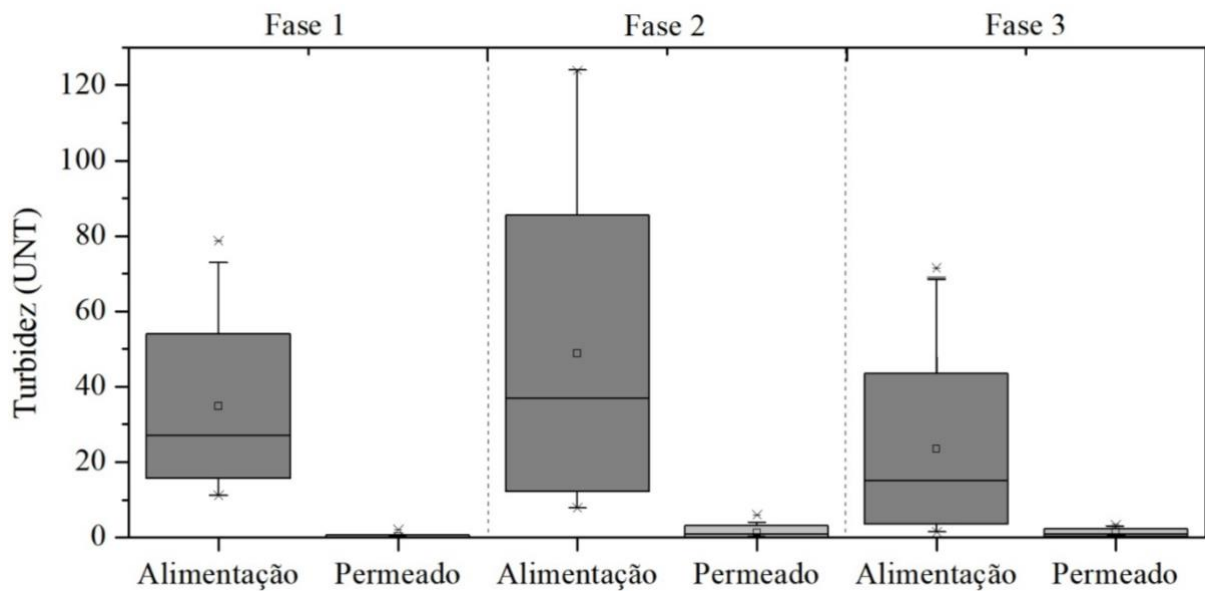
Fonte: Autora (2019).

Figura 31 - Variação temporal de turbidez (UNT) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Figura 32 - Variação de turbidez (UNT) entre as Fases 1, 2 e 3.



Fonte: Autora (2019).

É possível observar que o AFMBR alcançou alta clarificação do efluente considerando os valores de cor e turbidez do permeado comparados à alimentação. Na análise de ambos os parâmetros, não houve diferença significativa para as amostras da alimentação ($p > 0,05$) nas três

Fases. No entanto, o teste de Kruskal-Wallis revelou que houve diferença significativa entre para os valores de cor ($p = 0$) e turbidez ($p = 0$) para o permeado nas Fases 1, 2 e 3.

Nota-se que o permeado possui baixos valores de turbidez, independente dos valores de alimentação do sistema. Na Fase 1, a média de turbidez do permeado foi de $0,2 \pm 0,5$ UNT, condizente com os valores esperados para um sistema com membranas. No entanto, a média de turbidez das Fases 2 e 3 foram de $1,4 \pm 1,6$ UNT e $1,3 \pm 1,0$ UNT, respectivamente. Embora todas as Fases tenham apresentados valores de eficiência de remoção de turbidez acima de 90%, a Fase 1 (99,5 %) apresentou maior eficiência em relação as demais (Fase 2 = 94,9 % e Fase 3 = 92,2 %). Esta elevada eficiência está atrelada à alta capacidade de retenção de sólidos pelas membranas do sistema. De acordo com Melin *et al.* (2006), os MBR produzem efluente com turbidez menor que 1,0 UNT. No entanto, o registro de turbidez maior que 1,0 UNT pode ser um indicativo de falhas no sistema de membranas. Tais eventos ocorreram durante as Fase 2 e 3, o que justifica a média mais elevada dos parâmetros de cor e turbidez no permeado e, conseqüentemente, a menor eficiência de remoção.

Em relação à cor, é importante destacar que as análises da alimentação do sistema foram realizadas sem a filtração prévia em $0,45 \mu\text{m}$, isto é, leitura da cor aparente. Entretanto, as membranas de ultrafiltração do AFMBR possuem porosidade de $0,03 \mu\text{m}$, que caracterizam a cor verdadeira para as amostras de permeado. Por esta razão, não foi calculada a eficiência de remoção de cor pelo sistema.

5.4.2 Avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica

A avaliação da eficiência do AFMBR para a remoção de matéria orgânica foi baseada nas análises de DQO, $\text{DBO}_{5,20}$ e COD. A Tabela 15 e as Figuras 33 a 38 apresentam os resultados destes parâmetros na alimentação e no permeado e a eficiência do sistema durante as Fases 1, 2 e 3.

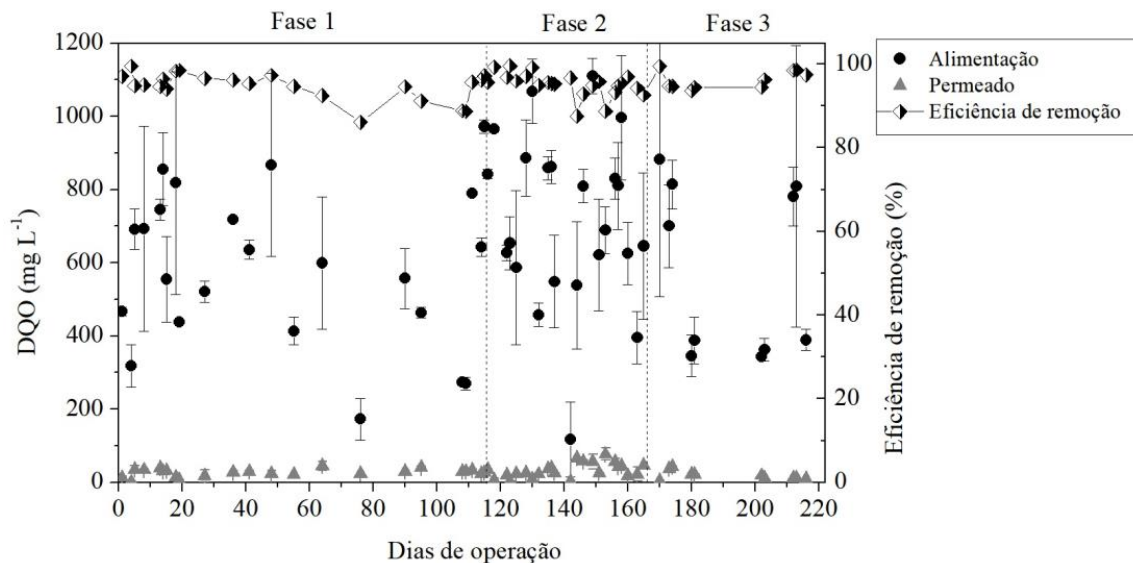
Tabela 15 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de DQO, DBO_{5,20} e COD monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.

Fase	Alimentação					Permeado							
	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	N	E ¹	
DQO (mg L ⁻¹)	1	568,5	199,8	35,1	867,2	173,3	26,8	10,9	40,9	45,1	1,7	22	94,7
	2	733,5	236,3	32,2	1109,9	117,6	32,7	20,3	61,9	77,6	2,9	23	95,4
	3	587,5	221,0	37,6	882,4	342,6	22,1	14,5	65,5	48,2	4,8	11	95,9
DBO_{5,20} (mg L ⁻¹)	1	299,8	168,6	56,2	619,4	106,2	12,6	10,4	82,7	50,7	3,7	17	95,1
	2	503,0	97,0	19,3	697,6	389,2	21,7	13,9	64,1	49,4	7,9	10	95,9
	3	384,4	150,3	39,1	601,9	256,0	14,4	8,2	57,4	22,3	6,8	4	95,5
COD (mg L ⁻¹)	1	31,3	7,3	23,2	42,5	22,3	15,5	3,5	22,5	21,6	9,5	10	48,9
	2	39,9	6,4	16,1	46,5	27,1	23,2	7,8	33,5	34,5	12,5	10	42,0
	3	99,9	22,9	22,9	137,9	68,5	41,0	12,0	29,2	55,6	16,2	10	55,7

Nota: ¹ Valor em %.

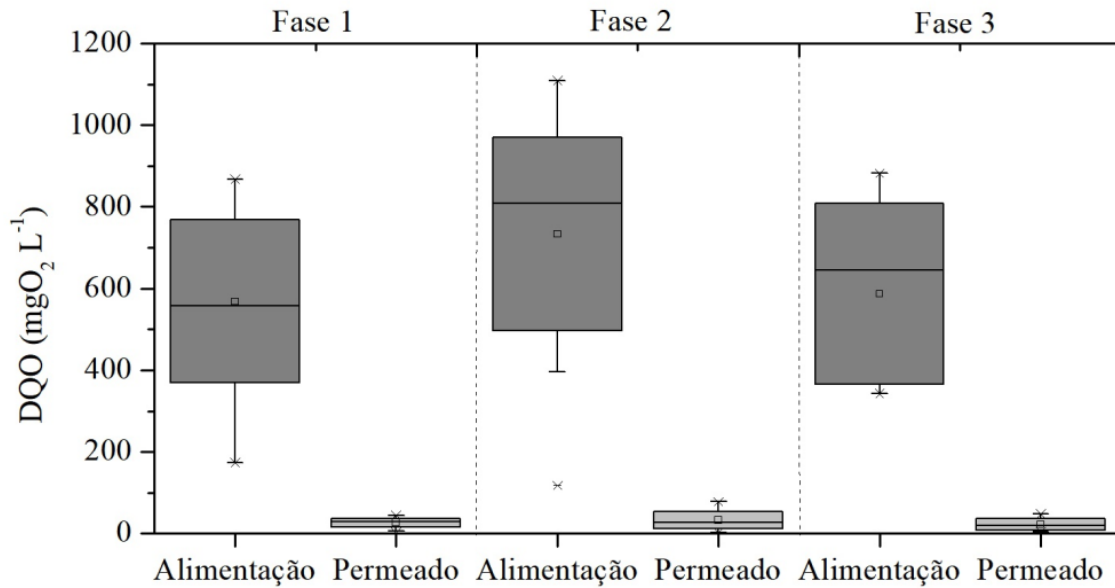
Fonte: Autora (2019).

Figura 33 - Variação temporal de DQO (mg L⁻¹) durante o período de monitoramento.



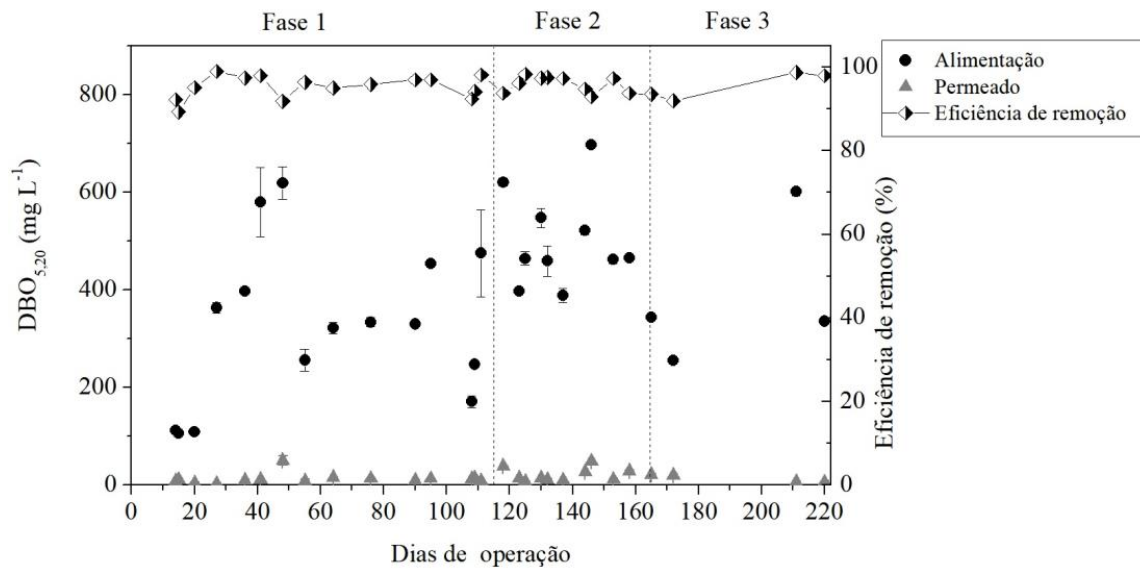
Fonte: Autora (2019).

Figura 34 - Variação de DQO (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.



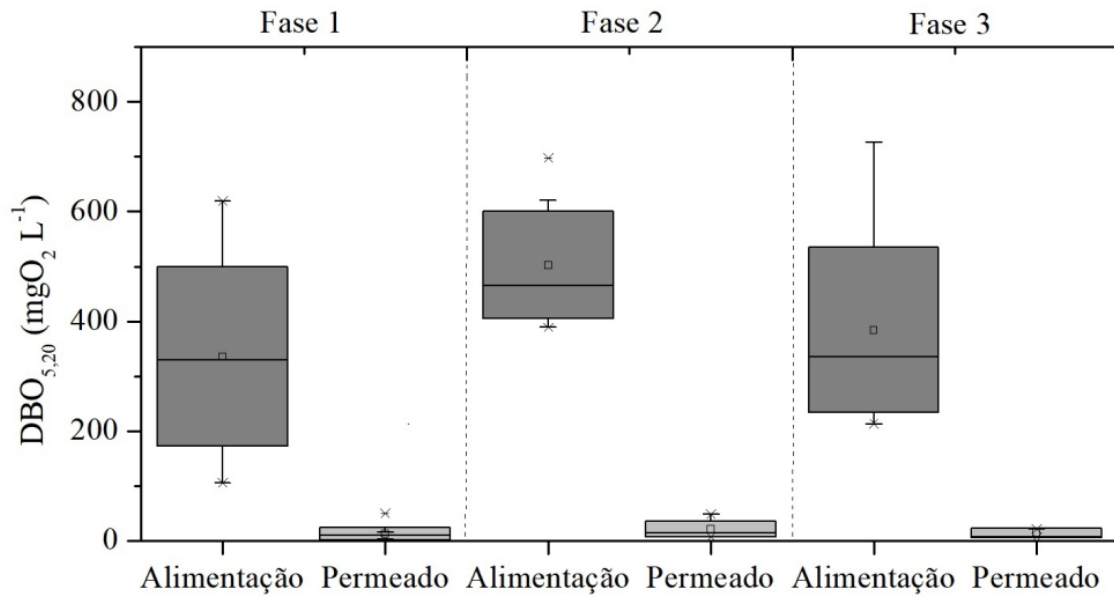
Fonte: Autora (2019).

Figura 35 - Variação temporal de $\text{DBO}_{5,20}$ (mg L^{-1}) durante o período de monitoramento.



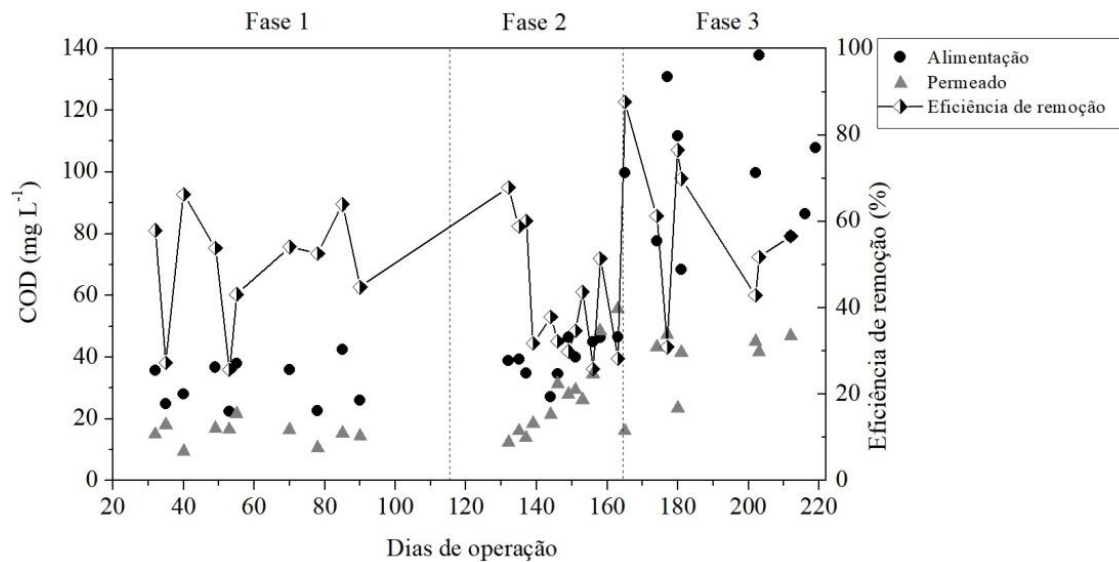
Fonte: Autora (2019).

Figura 36 - Variação de $DBO_{5,20}$ ($mg\ L^{-1}$) entre as Fases 1, 2 e 3.



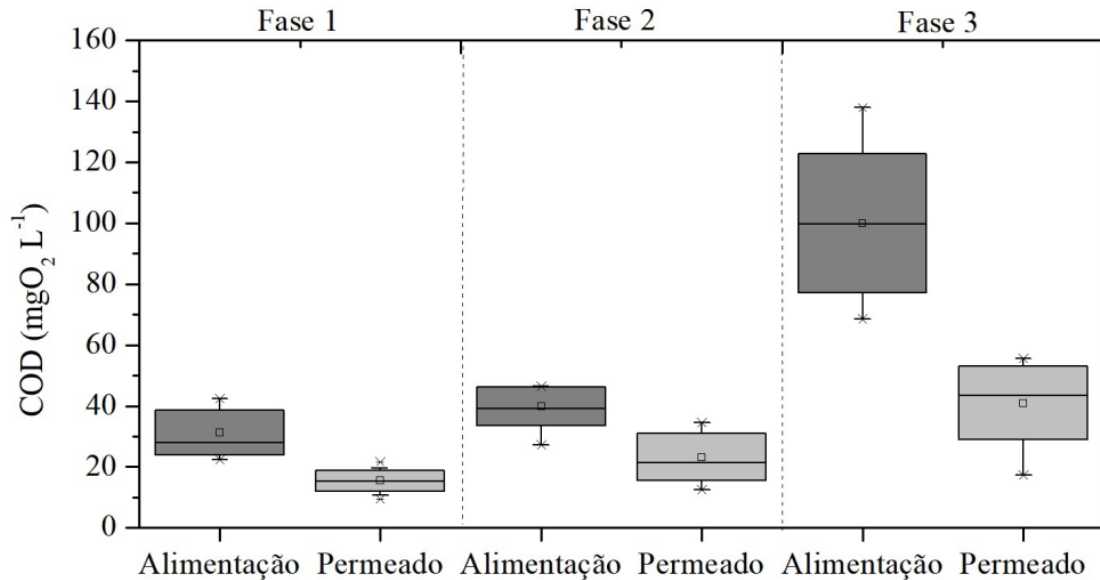
Fonte: Autora (2019).

Figura 37 - Variação temporal de COD ($mg\ L^{-1}$) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Figura 38 - Variação de COD (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.



Fonte: Autora (2019).

A análise estatística demonstrou que há diferença significativa nas amostras de alimentação de DQO ($p < 0,05$), $\text{DBO}_{5,20}$ ($p < 0,02$) e de COD ($p = 1,8 \times 10^{-5}$) entre todas as Fases. Nota-se que, mesmo com a variação de concentração de DQO na alimentação do sistema, o permeado atingiu baixas concentrações, isto é, de $(26,8 \pm 10,9)$ mg L^{-1} na Fase 1, $(32,7 \pm 20,3)$ mg L^{-1} na Fase 2 e $(22,1 \pm 14,5)$ mg L^{-1} na Fase 3. Os testes estatísticos indicaram que não há diferença significativa entre as amostras de permeados de DQO das três Fases ($p > 0,05$).

A eficiência de remoção de DQO e $\text{DBO}_{5,20}$ do AFMBR foi de aproximadamente 95%. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo de Bae *et al.* (2014), que comparou o sistema AFMBR de um e dois estágios, com DQO inicial de 200 mg L^{-1} , obtendo eficiências de remoção de DQO entre 93 % e 96 % por ambos os reatores independente do TDH. Estes valores estão condizentes com a alta capacidade de remoção de DQO utilizando AnMBR (LEI *et al.*, 2018). Quanto a eficiência de remoção de COD, esta apresentou valores em torno de 50 %. Esta baixa eficiência remoção em relação às remoções de DQO e $\text{DBO}_{5,20}$ sugere que a maior fração de material orgânico removido foi a coloidal. Além da atividade microbiana da biomassa, é possível que as membranas tenham contribuído para a retenção do carbono orgânico coloidal, enquanto o COD tenha passado através de seus poros (HO; SUNG, 2010).

Além disso, a análise estatística não identificou diferença significativa entre as eficiências de remoção de DQO ($p = 0,135$) DBO_{5,20} ($p = 0,576$) e COD ($p = 0,670$) entre as três Fases, sugerindo que não houve inibição da atividade microbiana pela inserção dos contaminantes de interesse emergente, sobretudo pela amoxicilina que possui ação antibiótica. Este padrão pode ser observado no trabalho de Li *et al.* (2017), que investigaram o impacto do benzotiazol no desempenho e nas estruturas da comunidade microbiana em um AFMBR alimentado com efluente farmacêutico sintético. O estudo demonstrou que a remoção de DQO não foi afetada pelas doses gradualmente crescentes de benzotiazol, a qual aumentou de 84,8 % a 87,3%, quando o reator se manteve na concentração de 50 mg L⁻¹.

Em relação ao teor de metano no biogás, somente foi possível fazer análises de cromatografia gasosa a partir da Fase 2, devido à dificuldade de estabelecer uma técnica de armazenamento do biogás no sistema que viabilizasse a sua coleta sem vazamento e contaminação pelo ambiente externo durante a Fase 1. Desta forma, os volumes percentuais de metano do biogás coletado durante as Fases 2 e 3 foram de $(39,3 \pm 2,6)$ % e $(46,4 \pm 0,9)$ %, respectivamente. A estimativa da produção teórica de metano a partir da DQO degradada, considerando a eficiência de remoção da Fase 1 (94,7 %), da Fase 2 (95,4 %) e da Fase 3 (97,4 %), resultaria em uma produção de 71,1 mL d⁻¹, 93,3 mL d⁻¹ e 153,4 mL d⁻¹ de metano, respectivamente. Entretanto, segundo Song *et al.* (2018a), o rendimento real de biogás é consideravelmente menor do que o valor teórico, devido à alta solubilidade do CH₄ no efluente e à inibição do processo causada por substâncias tóxicas.

A menor produção percentual de metano durante a Fase 2 em relação a outros AnMBR, que relatam valores entre 40% a 80% (CHEN *et al.*, 2016), pode ser explicada em razão da baixa temperatura que influencia negativamente a conversão de matéria orgânica em metano (MEI *et al.*, 2016). Conforme a Lei de Henry, à medida que a temperatura diminui, a solubilidade do metano aumenta, diminuindo a fração de metano na composição do biogás (CRONE *et al.*, 2016). No entanto, é provável que a eficiência de remoção de DQO e DBO_{5,20} não tenha sido afetada, pois a membrana, além de reter a biomassa no reator, pode complementar a eficiência de remoção biológica diminuída em baixa temperatura retendo o carbono orgânico coloidal (HO; SUNG, 2010).

De maneira complementar, a COV no reator é um parâmetro bastante importante para a taxa de conversão de metano no biogás. Segundo Lei *et al.* (2018), a produção eficiente de metano tende

a ser estável quando a COV atinge 2,1 kgDQO m³ d⁻¹. Este parâmetro apresentou relação linear com o rendimento de biogás, independentemente das estruturas do reator, qualidade do afluente, temperatura ambiente e concentração de lodo. Assim, somente na Fase 3 (2,19 kgDQO m³ d⁻¹) a COV apresentou valor adequado para a produção de metano, enquanto a Fase 1 (1,07 kgDQO m³ d⁻¹) e a Fase 2 (1,41 kgDQO m³ d⁻¹) apresentaram valores abaixo do recomendado no estudo.

Por último, é importante destacar o processo de sulfetogênese, o qual ocorre a redução de sulfato e outros compostos sulfurados a sulfeto. Na digestão anaeróbia, as bactérias redutoras de sulfato competem por substratos comuns aos da metanogênese, como o acetato e o hidrogênio. Conseqüentemente, a presença de sulfato altera as rotas metabólicas do processo anaeróbio (CHERNICHARO, 1997). Neste estudo, não foi detectado sulfato nas amostras de alimentação e permeado, o que sugere que a concentração de sulfato estava abaixo do limite inferior da curva de calibração de 0,5 mg L⁻¹. Portanto, não houve contribuição do processo de sulfetogênese no AFMBR.

5.4.3 Avaliação da eficiência de remoção de nutrientes

Neste trabalho, a remoção de nutrientes não era um dos objetivos propostos, uma vez que o AFMBR não foi configurado para remover este nutriente. As análises de fósforo total foram realizadas com o intuito de quantificar a concentração presente e avaliar a qualidade do efluente. Desta forma, os resultados do desempenho do sistema para a remoção de fósforo durante o monitoramento das Fases 1, 2 e 3 são apresentados na Tabela 16 e nas Figuras 39 e 40.

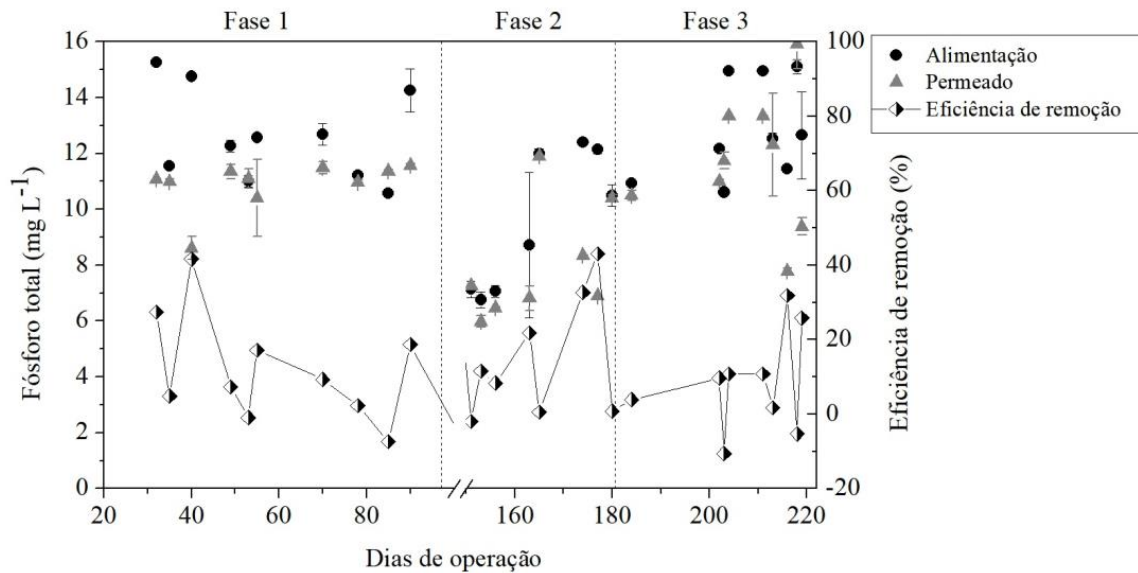
Tabela 16 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de fósforo total monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.

Fase	Alimentação					Permeado							
	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	N	E ¹	
Fósforo (mg L ⁻¹)	1	12,6	1,6	12,9	15,3	10,6	10,9	0,9	7,9	11,6	8,7	10	12,0
	2	7,0	0,7	9,9	8,8	6,3	6,4	1,1	16,4	7,6	4,4	10	7,9
	3	12,5	1,6	12,8	15,1	10,5	11,0	2,5	22,8	15,9	6,9	13	12,0

Nota: ¹ Valor em %.

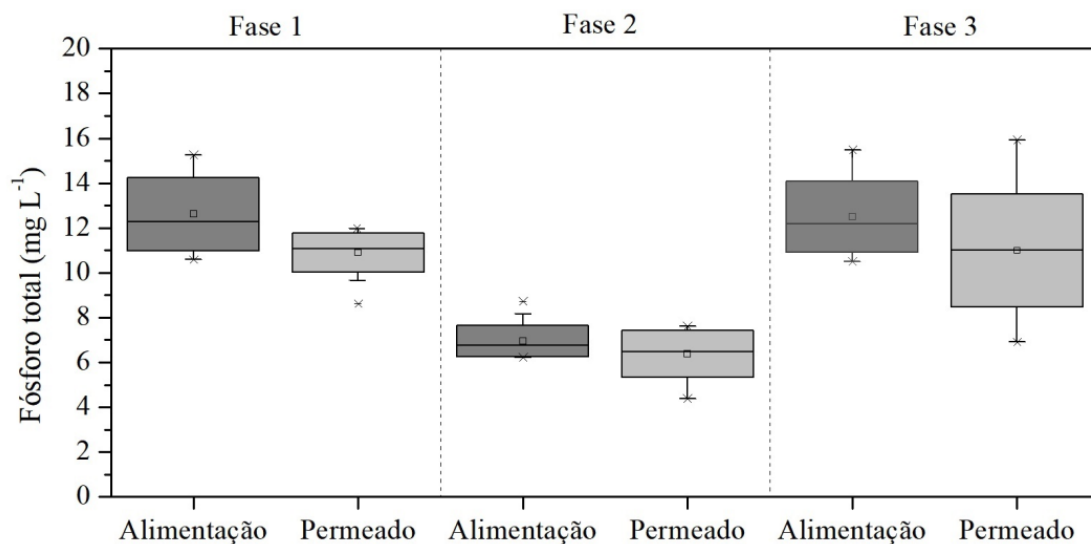
Fonte: Autora (2019).

Figura 39 - Variação temporal de fósforo total (mg L^{-1}) durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Figura 40 - Variação de fósforo total (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.



Fonte: Autora (2019).

Os testes de Kruskal-Wallis e Moods Median revelaram diferença significativa das médias da alimentação ($p < 0,05$) e do permeado ($p < 0,05$) entre as Fases 1, 2 e 3. Todavia, as Fases 1 e 3 são significativamente iguais para as médias de alimentação ($p = 0,977$) e permeado ($p = 0,991$). Acredita-se que a Fase 2 teve suas médias diferentes por erro de análise experimental, uma vez que não foram identificadas outras interferências.

As eficiências de remoção de fósforo total foram baixas nas três fases. Em alguns casos, foram registradas eficiências negativas, que sugere um incremento da concentração de fósforo total do permeado em relação à alimentação. O trabalho de Berkessa *et al.* (2018), que investigou o desempenho de dois AnMBR para o tratamento de águas residuais com TDH de 47 dias e alta concentração de lodo (22 g L⁻¹), também mostrou o aumento da concentração de fósforo total no permeado em determinadas situações. Segundo o estudo, um contribuinte importante para este aumento é a perda de biomassa, que resultaria na liberação de nutrientes para o efluente. Além disso, a remoção de nutrientes na operação dos processos anaeróbios é limitada à utilização para o crescimento da biomassa, que não é alta o suficiente para uma remoção expressiva.

A avaliação do desempenho do AFMBR para a remoção de nitrogênio foi baseada nas análises de nitrogênio total (NT), nitrogênio amoniacal (NA), nitrato (N-NO₃⁻) e nitrito (N-NO₂⁻) como nitrogênio. A fração de nitrogênio orgânico (NO) foi calculada pela diferença das demais frações em relação ao NT. A Tabela 17 e as Figuras 41 a 43 apresentam os resultados destes parâmetros na alimentação e no permeado e a eficiência do sistema durante as Fases 1, 2 e 3.

Tabela 17 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de NT, NA, NO, N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻ monitorados durante as Fases 1, 2 e 3.

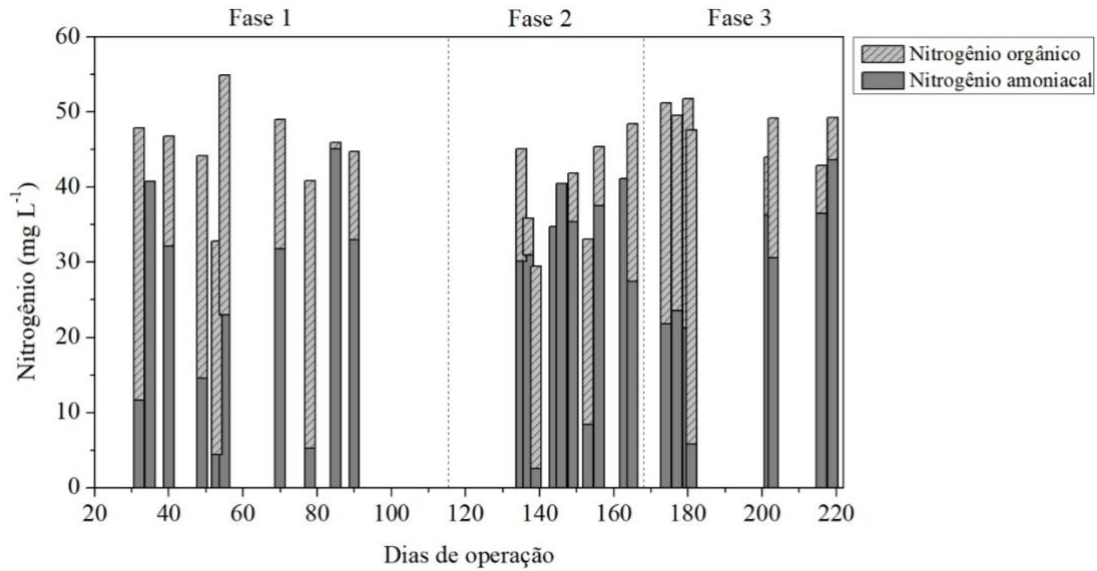
	Fase	Alimentação					Permeado					N	E ¹
		Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín		
NT (mg L ⁻¹)	1	44,8	5,9	13,1	54,9	32,8	21,6	8,4	38,7	33,4	6,8	10	56,3
	2	38,6	5,5	14,3	45,4	29,5	26,6	5,6	21,2	36,0	17,9	9	31,1
	3	48,2	3,0	6,2	51,8	42,9	34,8	9,5	27,5	46,4	12,6	9	25,9
NA (mg L ⁻¹)	1	24,2	14,6	60,3	45,1	4,4	7,2	9,6	132	33,4	1,4	10	74,2
	2	29,0	14,0	48,1	41,2	2,5	19,7	9,7	49,0	28,8	3,8	9	32,1
	3	27,4	11,1	40,4	43,6	5,8	22,0	9,5	43,1	37,0	8,3	9	19,7
NO (mg L ⁻¹)	1	20,6	13,7	66,4	36,3	0,0	13,6	8,8	64,2	24,2	0,0	10	34,0
	2	9,5	10,4	109	27,0	0,0	6,6	6,8	103	18,5	0,0	9	30,5
	3	20,8	12,5	60,1	41,8	5,7	12,6	10,1	79,8	28,6	0,0	9	39,4
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	1	-	-	-	-	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10	-
	2	-	-	-	-	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9	-
	3	-	-	-	-	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9	-
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	1	-	-	-	-	-	0,8	0,4	48,0	1,5	0,4	10	-
	2	-	-	-	-	-	0,3	0,1	25,4	0,5	0,3	9	-
	3	-	-	-	-	-	0,2	0,1	35,8	0,3	0,0	9	-

Legenda: <LD: menor que o limite de detecção.

Nota: ¹ Valor em %.

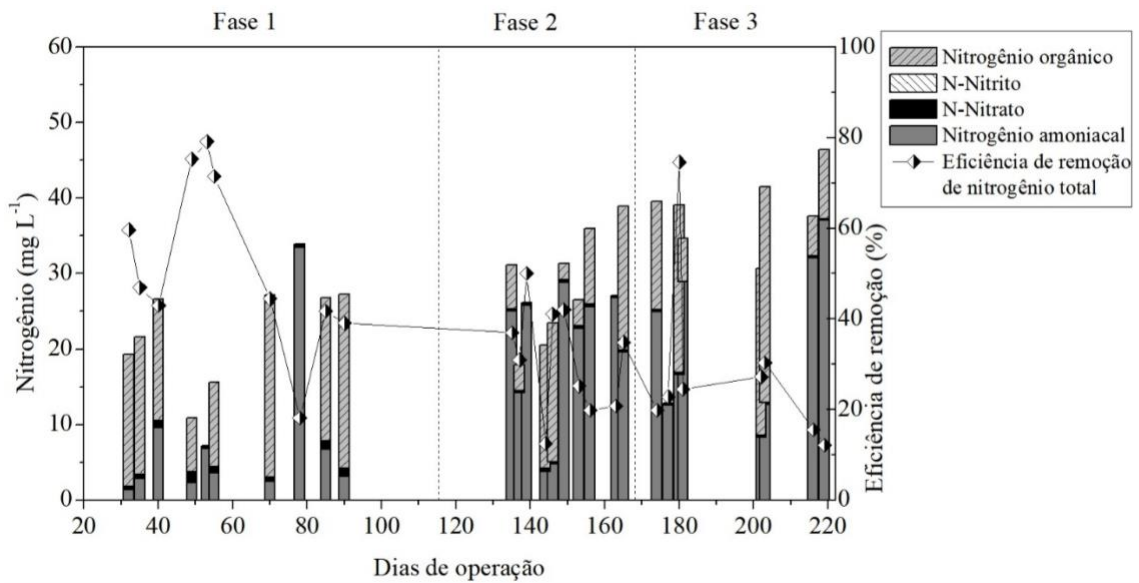
Fonte: Autora (2019).

Figura 41- Variação temporal de nitrogênio (mg L^{-1}) da alimentação durante o período de monitoramento.



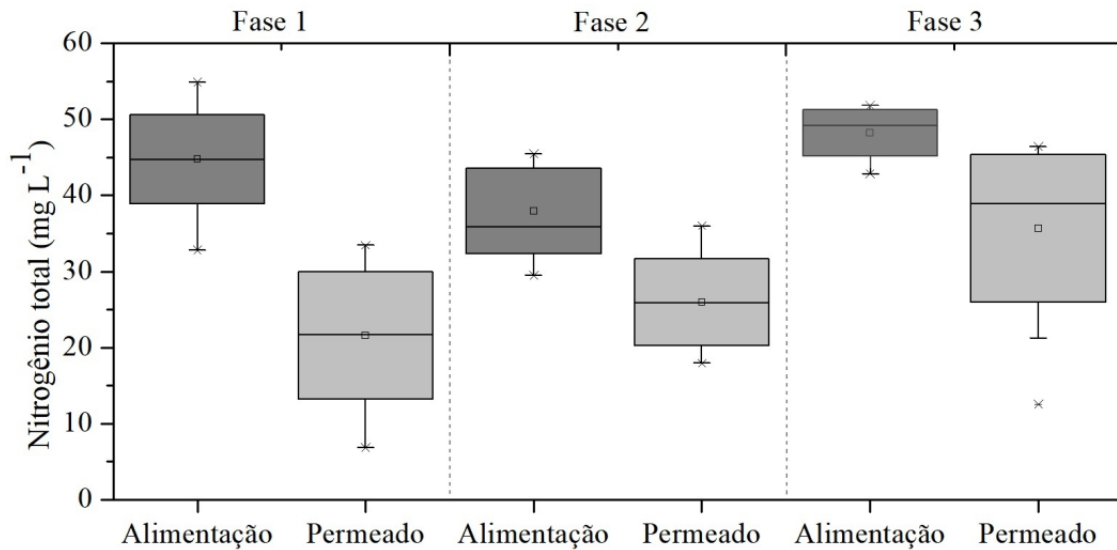
Fonte: Autora (2019).

Figura 42 - Variação temporal de nitrogênio (mg L^{-1}) do permeado durante o período de monitoramento.



Fonte: Autora (2019).

Figura 43- Variação de nitrogênio (mg L^{-1}) entre as Fases 1, 2 e 3.



Fonte: Autora (2019).

As frações de nitrogênio na alimentação do sistema são compostas por nitrogênio amoniacal e orgânico, enquanto o permeado é composto por nitrogênio amoniacal, orgânico e uma pequena quantidade de nitrogênio na forma de nitrato. Geralmente, a remoção de nitrogênio em sistemas de tratamento de efluentes ocorre por meio dos processos de nitrificação e desnitrificação. Entretanto, em sistemas anaeróbios, a nitrificação não é esperada em virtude da ausência de oxigênio. Assim, a baixa concentração de nitrogênio como nitrato nas Fases 1 ($0,8 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$), 2 ($0,3 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e 3 ($0,2 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e a ausência de nitrogênio como nitrito no permeado estão de acordo com a baixa remoção de nitrogênio em sistemas anaeróbios.

O AFMBR apresentou eficiência de remoção de nitrogênio total de 56,3 % na Fase 1, 31,1 % na Fase 2 e 25,9 % na Fase 3, em função da remoção de nitrogênio amoniacal e orgânico. Segundo SONG *et al.* (2018b), a remoção biológica de nutrientes em AnMBR é limitada, tendo em vista o lento crescimento da biomassa anaeróbia para a assimilação microbiana. Conseqüentemente, são observadas pequenas remoções de nitrogênio total em AnMBR na faixa de 10 a 30 %. Assim, é possível notar que as Fases 2 e 3 caracterizam este cenário.

5.4.4 Avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes de interesse emergente e seus mecanismos de remoção

A introdução de cada um dos 4 contaminantes de interesse emergente ocorreu somente nas Fases 2 e 3 de operação. A Tabela 18 e as Figuras 44 e 45 apresentam a concentração e a eficiência de remoção destes compostos pelo AFMBR. As concentrações de CE apresentaram valores na alimentação do AFMBR bastante variáveis. Isto pode ter acontecido devido a erros experimentais visto que a diluição dos compostos era realizada de maneira manual a partir de uma solução altamente concentrada. Os testes estatísticos revelaram diferença significativa somente para as concentrações do diclofenaco entre as duas fases ($p = 0,0017$). Quanto ao permeado, os testes estatísticos não apresentaram diferença significativa entre as amostras das duas fases para nenhum CE ($p > 0,05$).

Tabela 18 - Valores médio (Méd), mínimo (Mín), máximo (Máx), desvio padrão (DP), número de dados (n) e eficiência (E) de concentração dos contaminantes de interesse emergente durante as Fases 2 e 3.

	Fase	Alimentação					Permeado					n	E ¹
		Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín	Méd	DP	CV ¹	Máx	Mín		
17 α -etinilestradiol ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2	402	254	63	826	37	253	204	81	564	0	13	37
	3	400	181	45	832	34	191	120	63	425	9	17	52
17 β -estradiol ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2	189	173	92	674	39	55	68	125	340	20	25	71
	3	209	140	67	382	27	63	65	103	232	20	17	70
Diclofenaco ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2	133	173	130	829	10	14	23	170	88	0	27	90
	3	269	137	51	463	7	50	78	157	299	0	19	82
Amoxicilina ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2	103	16	15	143	83	92	14	15	122	69	22	11
	3	90	35	40	141	39	69	36	52	123	20	21	23

Nota: ¹ Eficiência (%)

Fonte: Autora (2019).

Figura 44 - Variação temporal de (a) EE2, (b) E2, (c) diclofenaco e (d) amoxicilina ($\mu\text{g L}^{-1}$) da alimentação e do permeado durante o período de monitoramento.

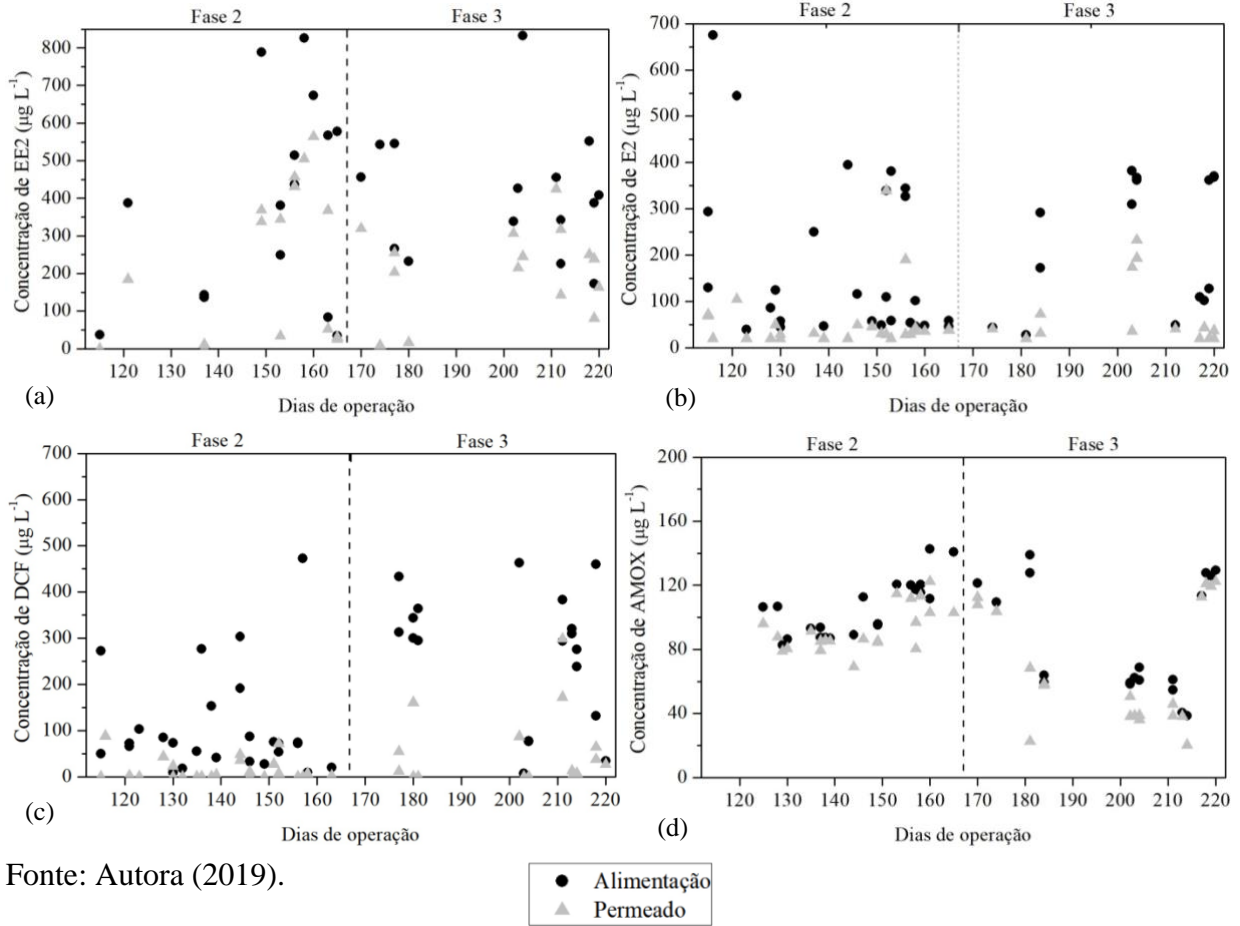
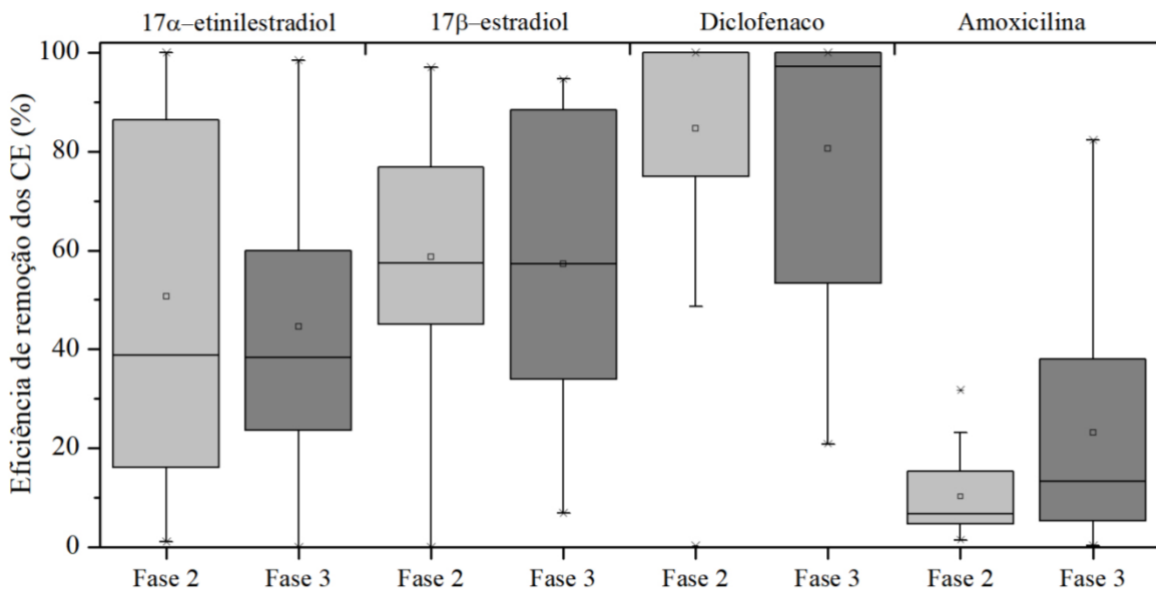


Figura 45 - Eficiência de remoção dos contaminantes de interesse emergente.



Os resultados de eficiência de remoção dos contaminantes de interesse emergente estudados demonstraram que o diclofenaco alcançou o maior valor nas Fases 2 e 3, sendo, respectivamente, 90% e 82 %. Os outros CE apresentaram eficiências médias de remoção de 37 % e 52 % para o EE2, 71 % e 70 % para o E2 e, 11 % e 23 % para a amoxicilina, para as Fases 2 e 3, respectivamente. De maneira geral, não foi possível observar nenhuma tendência relacionada ao TDH, uma vez que os testes estatísticos não revelaram diferença significativa entre os valores das duas fases para todos os CE ($p > 0,05$), demonstrando que a variação do TDH não influenciou a eficiência de remoção.

A Tabela 19 apresenta as eficiências de remoção do CE encontradas na literatura em sistemas AnMBR. O sistema AFMBR com material suporte suspenso deste trabalho apresentou maiores eficiências de remoção para os dois hormônios e o diclofenaco, comparadas as remoções encontradas em AnMBR que não utilizaram material suporte para o desenvolvimento de biofilme, com exceção da eficiência de remoção da amoxicilina. Por outro lado, os estudos de Dutta *et al.* (2014) e Lim *et al.*, (2019), que avaliaram a remoção do diclofenaco em AFMBR de dois estágios com uso de CAG como material suporte, obtiveram resultados de remoção para o diclofenaco mais próximos ao valor do AFMBR com o uso de material suporte poliuretano desenvolvido no presente estudo.

Quanto à amoxicilina, os valores de eficiência de remoção foram semelhantes ao resultado encontrado em um reator UASB em grande escala, que alcançou somente 21,6 % (CHEN *et al.*, 2011). Estudos relatam que a remoção de antibióticos β -lactâmicos em AnMBR pode ser relativamente baixa, de 34,6 % a 79,4%, devido à inibição da atividade de microrganismos anaeróbios (CHENG *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018).

A condição redox do meio pode interferir na remoção dos CE. Os contaminantes estrogênicos têm sido eficientemente degradados sob condições aeróbicas e anóxicas, enquanto a degradação do diclofenaco é mais eficiente sob condições anaeróbicas (MA *et al.*, 2018). No estudo de Marcelino *et al.* (2016), a eficiência de remoção de amoxicilina também foi maior em condição aeróbia comparado com a anaeróbia. Tais afirmações corroboram com os resultados deste trabalho que demonstram que o diclofenaco teve a maior remoção em relação aos outros três compostos.

Tabela 19 - Eficiências de remoção dos contaminantes de interesse emergente encontradas na literatura em sistemas AnMBR

Contaminante de interesse emergente	Sistema	Concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Condições operacionais	Eficiência total (%)	Referência
17α-etinilestradiol	AnMBR	1,8	TDH = 6 h Efluente sintético	15,0	MONSALVO <i>et al.</i> (2014)
	AFMBR	402	TDH = 12 h	37	Este estudo
		400	TDH = 6 h Uso de material suporte poliuretano Efluente sintético	52	
17β-estradiol	AnMBR	1,7	TDH = 6 h Efluente sintético	60,2	MONSALVO <i>et al.</i> (2014)
	AFMBR	189	TDH = 12 h	71	Este estudo
		209	TDH = 6 h Uso de material suporte poliuretano Efluente sintético	70	
Diclofenaco	AnMBR	0,6	TDH = 6 h Efluente sintético	< 0,1	MONSALVO <i>et al.</i> (2014)
	AnMBR	5,0	TDH = 4 d Efluente sintético	2,8	WIJEKON <i>et al.</i> (2015)
	AnMBR	2,0	TDH = 6 h Efluente sintético	15,0	XIAO <i>et al.</i> (2017)
	AnMBR	2,0	TDH = 6 h Uso de CAP Efluente sintético	82,6	XIAO <i>et al.</i> (2017)
	AFMBR (2 estágios)	0,4 a 1,0	TDH = 4,5, 7,5 e 13,5h Uso de zeolita Efluente municipal	Desprezível	CHEN <i>et al.</i> (2019)
	AFMBR (2 estágios)	100	TDH = 12,9 h Uso de CAG Efluente sintético	100	LIM <i>et al.</i> (2019)
	AFMBR (2 estágios)	0,06	TDH = 5 h Uso de CAG Efluente municipal	78,2	DUTTA <i>et al.</i> (2014)
	AFMBR	133	TDH = 12 h	90	Este estudo
		269	TDH = 6 h Uso de material suporte poliuretano Efluente sintético	82	
	Amoxicilina	AnMBR	17700 a 25400	TDH = 48 h	73,2
TDH = 36 h				71,0	
TDH = 24 h Efluente farmacêutico				61,6	
AFMBR	103	TDH = 12 h	11	Este estudo	
	90	TDH = 6 h Uso de material suporte poliuretano Efluente sintético	23		

Fonte: Autora (2019).

A avaliação dos mecanismos de remoção CE pelo AFMBR foi baseada nas contribuições dos processos de biodegradação e outras contribuições não quantificadas, sorção, o que estava disponível para biodegradação, retenção pela membrana, hidrólise e fotólise. A Tabela 20 e a Figura 46 apresentam o resultado destas contribuições durante as Fases 2 e 3.

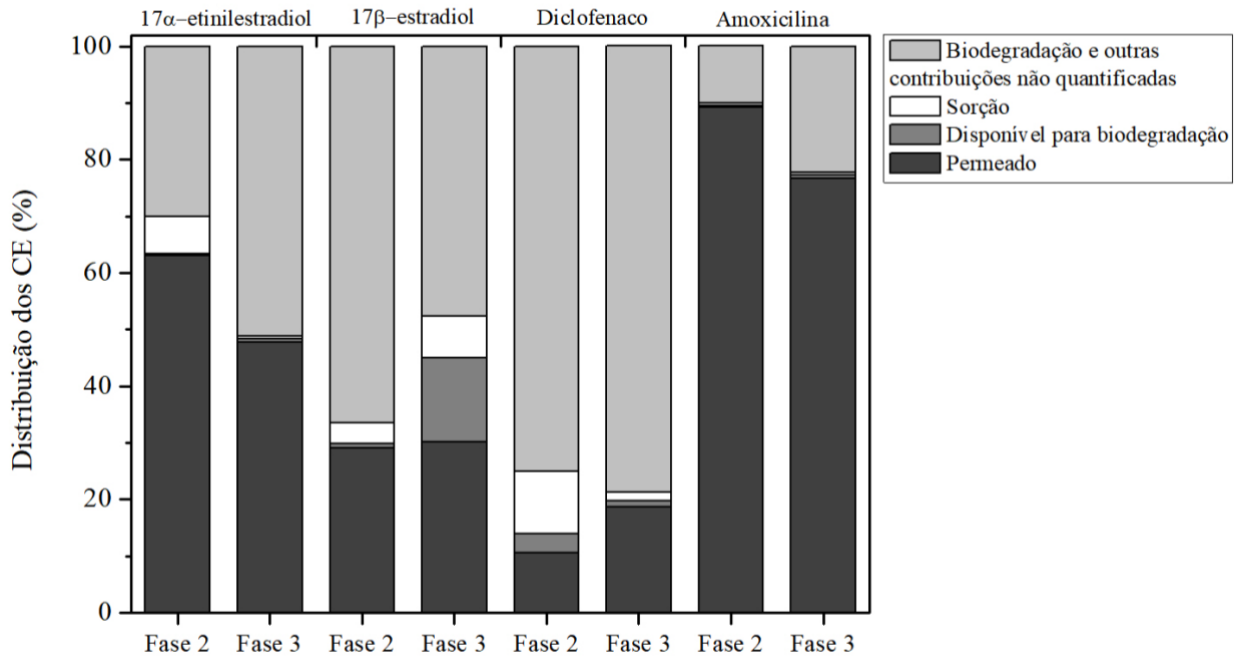
Tabela 20 - Concentração e eficiência dos mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente.

Mecanismos de remoção	Fase	17 α -etinilestradiol		17 β -estradiol		Diclofenaco		Amoxicilina	
		($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)
Biodegradação e contribuições não quantificadas	2	147,0	30,1	131,6	66,5	108,6	75,3	10,4	10,0
	3	208,6	51,2	134,4	47,3	219,0	79,1	19,2	21,6
Sorção	2	1,6	6,5	2,0	3,7	8,2	11,0	0,4	0,5
	3	0,1	0,4	3,6	7,4	0,5	1,5	0,6	0,5
Disponível para biodegradação	2	0,1	0,4	0,4	0,7	2,6	3,4	0,2	0,2
	3	0,2	0,6	7,1	14,9	0,4	1,1	0,7	0,6
Retenção pela membrana	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Fotólise	2	<LD	0	<LD	0	<LD	0	<LD	0
	3	<LD	0	<LD	0	<LD	0	<LD	0
Hidrólise	2	<LD	0	<LD	0	<LD	0	<LD	0
	3	<LD	0	<LD	0	<LD	0	<LD	0
Permeado	2	253,2	63,0	54,8	29,0	13,7	10,3	92,4	89,4
	3	191,0	47,8	63,4	30,4	49,5	18,4	69,3	77,3
Alimentação	2	401,9	100	188,7	100	133,1	100	103,4	100
	3	399,9	100	208,5	100	269,4	100	89,7	100

Legenda: <LD: menor que o limite de detecção.

Fonte: Autora (2019).

Figura 46 - Contribuição dos mecanismos de remoção dos contaminantes de interesse emergente.



Fonte: Autora (2019).

É possível observar que as contribuições para a remoção de todos os CE analisados no AFMBR foram referentes ao processo biológico. A biodegradação junto com outras contribuições não quantificadas foram o maior mecanismo de remoção de todos os CE, com eficiências de remoção nas Fases 2 e 3 de, respectivamente, 75,3 % e 79,1 % para o diclofenaco, 66,5 % e 47,3 % para o E2, 30,1 % e 51,2 % para o EE2 e 10,0% e 21,6 % para a amoxicilina. A sorção foi o segundo mecanismo que contribuiu para a remoção dos CE, sendo que as eficiências de remoção nas Fases 2 e 3 foram, respectivamente, 11,0 % e 1,5 % para o diclofenaco, 3,7 % e 7,4 % para o E2, 6,5 % e 0,4% para o EE2 e 0,5% e 0,5% para a amoxicilina. Já os processos físicos e químicos, como a hidrólise, fotólise e a retenção pela membrana, foram insignificantes para a remoção dos CE.

Da mesma maneira que este trabalho, o mecanismo de biodegradação foi relatado como o principal contribuinte, embora não quantificado, para a remoção desses quatro CE em estudos anteriores, que incluem: sistemas AnMBR sem material suporte (MONSALVO *et al.*, 2014; WIJEKOON *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2018), AnMBR com uso de CAP (XIAO *et al.*, 2017) e AFMBR com uso de CAG (LIM *et al.*, 2019). No entanto, o conhecimento atual sobre a remoção de contaminantes de interesse emergente por AnMBR ainda é limitado. A biodegradação anaeróbia

traz eficiências de remoção amplas e discrepantes, dada a diversidade de culturas microbianas responsáveis pela biodegradação, que são compostas por arqueas metanogênicas, mas também pelas bactérias redutoras de sulfato, redutoras de ferro e redutoras de nitrato (WIJEKOON *et al.*, 2015).

A sorção ao lodo também foi relatada como um papel relevante (DUTTA *et al.*, 2014; WIJEKOON *et al.*, 2015; LIM *et al.*, 2019), sendo o principal fator contribuinte para a remoção inicial em alguns casos (XIAO *et al.*, 2017). Isto porque a sorção dos compostos ao lodo aumenta conforme o tempo de retenção no reator e, conseqüentemente, aumenta o tempo para a biodegradação dos mesmos. Deste modo, embora os percentuais de remoção neste estudo pelo mecanismo de sorção sejam baixos em relação à eficiência total, ressalta-se que sorção não é necessariamente responsável pela remoção dos CE, uma vez que representam um acúmulo temporário, que pode ser posteriormente dessorvido na fase aquosa ou biodegradado (MONSALVO *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2019).

Além de avaliar os mecanismos de remoção, foi estimada também a taxa de remoção específica para a biodegradação e a capacidade de sorção de cada um dos CE (Tabela 21). Pode-se observar que a Fase 3 (TDH de 6,5 h) teve maior taxa de biodegradação do que a Fase 2 (TDH de 12,7 h). Quanto à capacidade de sorção, a redução do TDH durante a Fase 3 também diminuiu a quantidade de compostos sorvidos na biomassa, com exceção do E2. Para exemplificar, no caso do EE2, isso mostra que o sistema era alimentado com 7,23 $\mu\text{g h}^{-1}$ na Fase 2 e a biomassa era capaz de biodegradar 2,68 $\mu\text{g h}^{-1}$ e sorver 0,36 μg . Já na Fase 3, a vazão do sistema dobrou, sendo alimentado com 14,40 $\mu\text{g h}^{-1}$ e a biomassa foi capaz de biodegradar 7,52 $\mu\text{g h}^{-1}$ e sorver 0,02 μg .

Tabela 21 – Taxa de remoção específica para biodegradação e capacidade de sorção dos contaminantes de interesse emergente.

	Taxa de remoção específica ($\mu\text{g}_{\text{CE}} \text{kg}_{\text{SSV-1}} \text{h}^{-1}$)		Capacidade de sorção ($\mu\text{g}_{\text{CE}} \text{kg}_{\text{SST-1}}$)	
	Fase 2	Fase 3	Fase 2	Fase 3
17α-etinilestradiol	8580	30664	1075	67
17β-estradiol	7725	21292	1343	2418
Diclofenaco	6875	32278	5507	336
Amoxicilina	634	2993	269	403

Fonte: Autora (2019).

As taxas de remoção específica para biodegradação do EE2 e E2 foram muito elevadas, quando comparadas com o estudo de Monsalvo *et al.* (2014), que apresentou valores iguais a 7,3 $\mu\text{g kg}_{\text{SSV-1}}^{-1} \text{h}^{-1}$ e 27,7 $\mu\text{g kg}_{\text{SSV-1}}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente, em um TDH de 6 h. Além de menores eficiências de remoção encontradas pelos autores para estes dois compostos, outro aspecto que pode ter afetado é a concentração inicial de 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o EE2 e 1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o E2, enquanto no presente estudo foi de 399,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o EE2 e 208,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o E2.

As contribuições não quantificadas incluídas nesta fração podem conter outros processos, como a volatilização, erros analíticos ou a formação de subprodutos que não foram mineralizados. Em AnMBR, os subprodutos possíveis de ocorrer são a partir da decloração reductiva, a descarboxilação (GHATTAS *et al.*, 2017) e a perda de H (POIRIER-LARABIE; SEGURA; GAGNON, 2016) do diclofenaco. Embora haja informações escassas sobre os produtos de degradação em AnMBR, estudos em águas residuárias detectaram a amoxicilina dicetopiperazina-2', 5', e os ácidos amoxilóicos diastereoisômeros a partir da amoxicilina (PÉREZ-PARADA *et al.*, 2011); o etinilestradiol-3-sulfato e etinilestradiol 3- β -d-glucuronídeo, como metabólitos conjugados de EE2 e; estrona, estriol e β -estradiol-2-sulfato, como metabólitos do estradiol (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015; GONZALEZ-GIL *et al.*, 2016; EKPEGHERE *et al.*, 2018).

A fração de concentração dos CE considerada disponível para biodegradação é aquela encontrada no licor misto, mas que não estava sorvida na biomassa. Entretanto, é possível que a biodegradação também ocorra dentro da célula dos microrganismos. De acordo com Gonzalez-Gil *et al.* (2018), as razões pelas quais a biodegradação pode ocorrer nas duas fases são: i) os processos de sorção-dessorção limitariam a biotransformação de compostos altamente hidrofóbicos; ii) o pequeno tamanho da maioria dos CE permite que eles se difundam através da membrana externa das bactérias; iii) os microrganismos são capazes de degradar compostos diretamente da fase sorvida durante a digestão anaeróbia; iv) várias enzimas extracelulares e intracelulares foram recentemente demonstradas como capazes de biotransformar CE em processos biológicos de águas residuais e v) a metanogênese é realizada predominantemente por enzimas intracelulares.

A eficiência de remoção do processo biológico pode ser influenciada pelas propriedades dos CE. O diclofenaco, o EE2 e o E2 apresentam altos valores de pK_{ow} , sendo 4,61, 3,67 e 4,01, respectivamente, que representam a predisposição destes compostos pela fase do lodo e, conseqüentemente, por serem removidos pelos processos de biodegradação e sorção. A amoxicilina

apresenta pK_{ow} igual a 0,87, que sugere maior disposição na fase aquosa. Esta característica dos CE corrobora com os resultados encontrados neste estudo que mostraram maior biodegradação e sorção dos CE com maiores K_{ow} . Enquanto a amoxicilina apresentou baixa remoção por estes mecanismos.

Ademais, existe uma relação dos grupos funcionais e da hidrofobicidade com os processos de remoção em AnMBR. Os compostos hidrofóbicos e que contém grupos funcionais doadores de elétrons apresentam alta biodegradabilidade (WIJEKOON *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2018). Embora a amoxicilina tenha 3 grupos aminas potenciais doadores de elétrons, também tem característica hidrofílica, que pode ter ocasionado a sua baixa biodegradação encontrada neste trabalho. Por outro lado, o diclofenaco possui grupos aceptores de elétrons. Entretanto, no presente estudo, acredita-se que esta característica teve pouco efeito para a inibição da biodegradação.

Outra propriedade que pode ser atribuída à remoção dos CE é a carga da molécula de corrente do pH de trabalho, regida pelo pK_a do composto. No pH trabalhado no AFMBR, os pK_a dos contaminantes indicam que o EE2 e o E2 se encontram em sua forma neutra e o diclofenaco e a amoxicilina se encontram na forma aniônica, podendo haver a desprotonação do ácido carboxílico desses dois compostos e parcialmente do grupo amina da amoxicilina. Assim, as moléculas do diclofenaco e da amoxicilina estariam carregadas negativamente sofrendo repulsão pela carga negativa da biomassa (MA *et al.*, 2018).

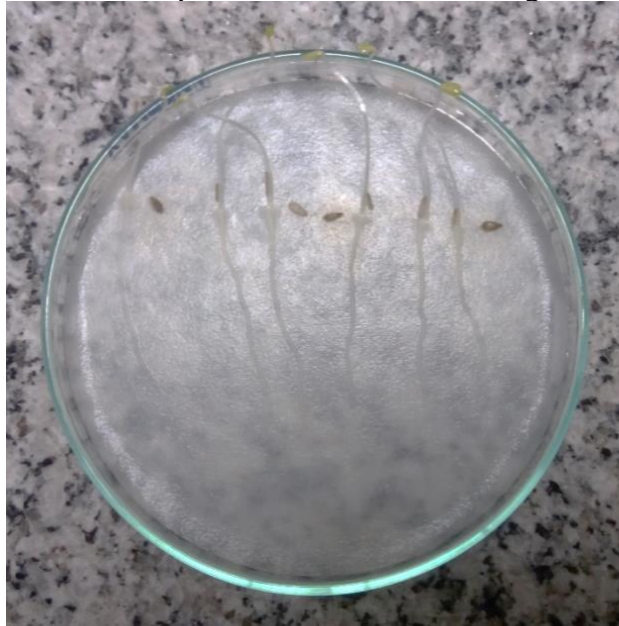
Em relação à retenção dos CE pela membrana, a remoção foi desprezível para todos os CE nas duas fases. Tal fato pode ser justificado pelo emprego da membrana de ultrafiltração, que apresenta massa molar de corte de 100 kDA (MATSUBARA, 2018). Assim, o E2 (0,272 kDA), o EE2 (0,296 kDA), o diclofenaco (0,296 kDA) e a amoxicilina (0,365kDA) não foram retidos pela membrana. No entanto, o uso de outros tipos de membrana pode contribuir para a remoção dos CE. O tratamento de efluente com diclofenaco e outros CE foi avaliado em um sistema AnMBR com membrana de destilação integrada (AnMBR-MD) (SONG *et al.*, 2018b), 2018). A concentração inicial do diclofenaco foi de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e alcançou 76 % de remoção no AnMBR-MD, enquanto o AnMBR removeu somente 18 %. Neste estudo, a associação do tratamento biológico e a rejeição da membrana MD favoreceram a biodegradação do composto.

Por fim, a eficiência de remoção dos CE por hidrólise e fotólise apresentou valores abaixo do nível de detecção nas duas fases, sendo insignificante para a eficiência total do AFMBR encontrada neste trabalho. Os estudos científicos utilizados para embasar os mecanismos de remoção em AnMBR não apresentaram discussões sobre as contribuições dos processos de hidrólise e fotólise, demonstrando que estes mecanismos são pouco relevantes nestes sistemas.

5.4.5 Avaliação da fitotoxicidade

Neste ensaio, o crescimento das raízes e o índice de germinação (IG) das espécies de alface e mostarda foram utilizados para avaliar a potencial fitotoxicidade do efluente. Os resultados são expressos como inibição ou estimulação em relação ao padrão de referência (água ISO). A Figura 47 ilustra a germinação e crescimento das sementes após o período de incubação.

Figura 47 - Exemplo das sementes de alface germinadas.



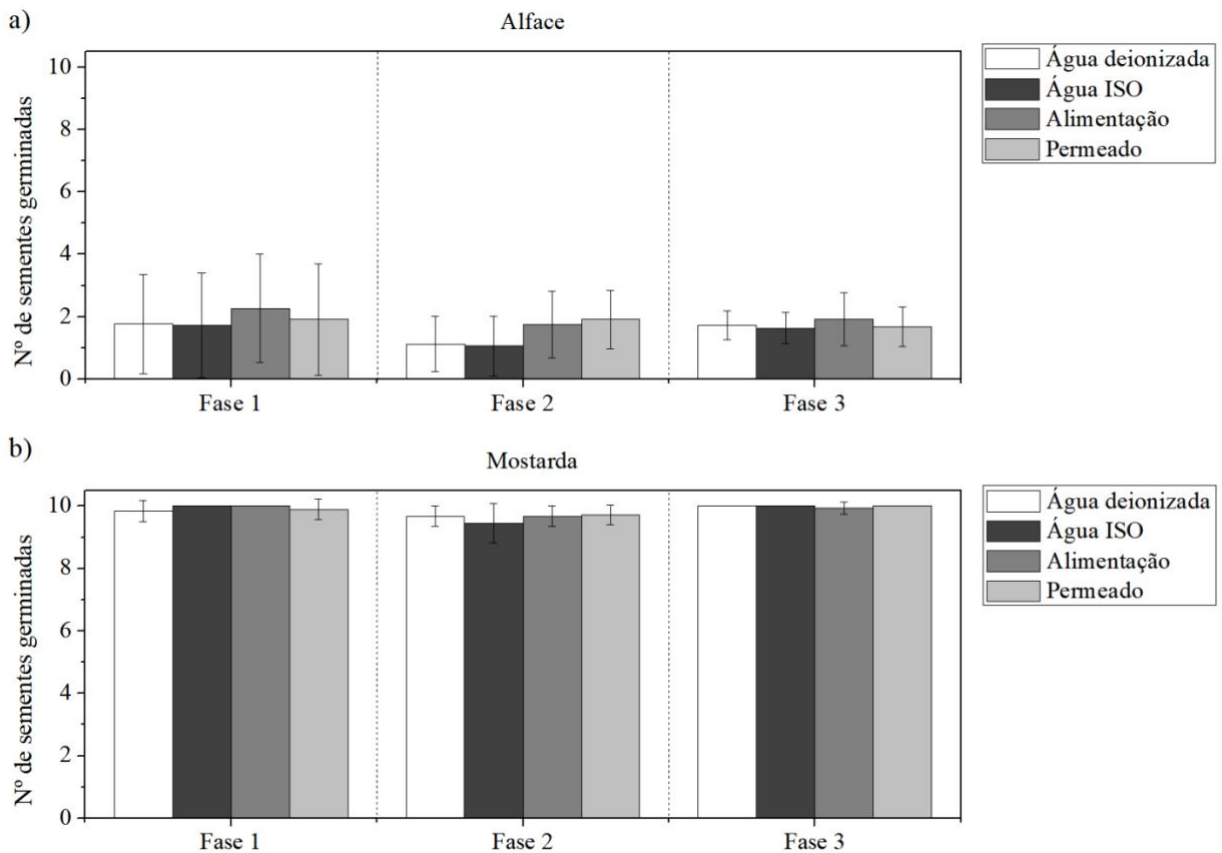
Fonte: Autora (2019).

A quantidade média de sementes de alface e mostarda germinadas durante as Fases 1, 2 e 3 para as amostras de água deionizada, água ISO, alimentação e permeado está disposta na Figura 48. Observa-se que a germinação das sementes de alface foi baixa em relação à quantidade de sementes dispostas no meio. Entretanto, percebe-se que esta baixa germinação não está relacionada à matriz a qual as sementes estão expostas, uma vez que todas apresentaram quantias pequenas de germinação. Tal fato pode ser confirmado com a análise estatística, a qual mostrou que as médias

das 4 matrizes nas três fases não são significativamente diferentes ($p > 0,05$). Além disso, os testes estatísticos revelaram que não houve diferença significativa das amostras de alimentação ($p > 0,05$) e permeado ($p > 0,05$) entre as Fases 1, 2 e 3.

A germinação das sementes de mostarda apresentou maiores quantias, mas o mesmo comportamento das sementes de alface, isto é, não está relacionada com a matriz exposta. Os testes estatísticos indicaram que as médias das 4 matrizes não são significativamente diferentes para as três fases ($p > 0,05$). Já a análise estatística demonstrou que não houve diferença significativa das amostras de alimentação ($p > 0,05$) e permeado ($p > 0,05$) entre as três fases.

Figura 48 - Número de germinação das sementes de a) alface e b) mostarda durante as Fases 1, 2 e 3.



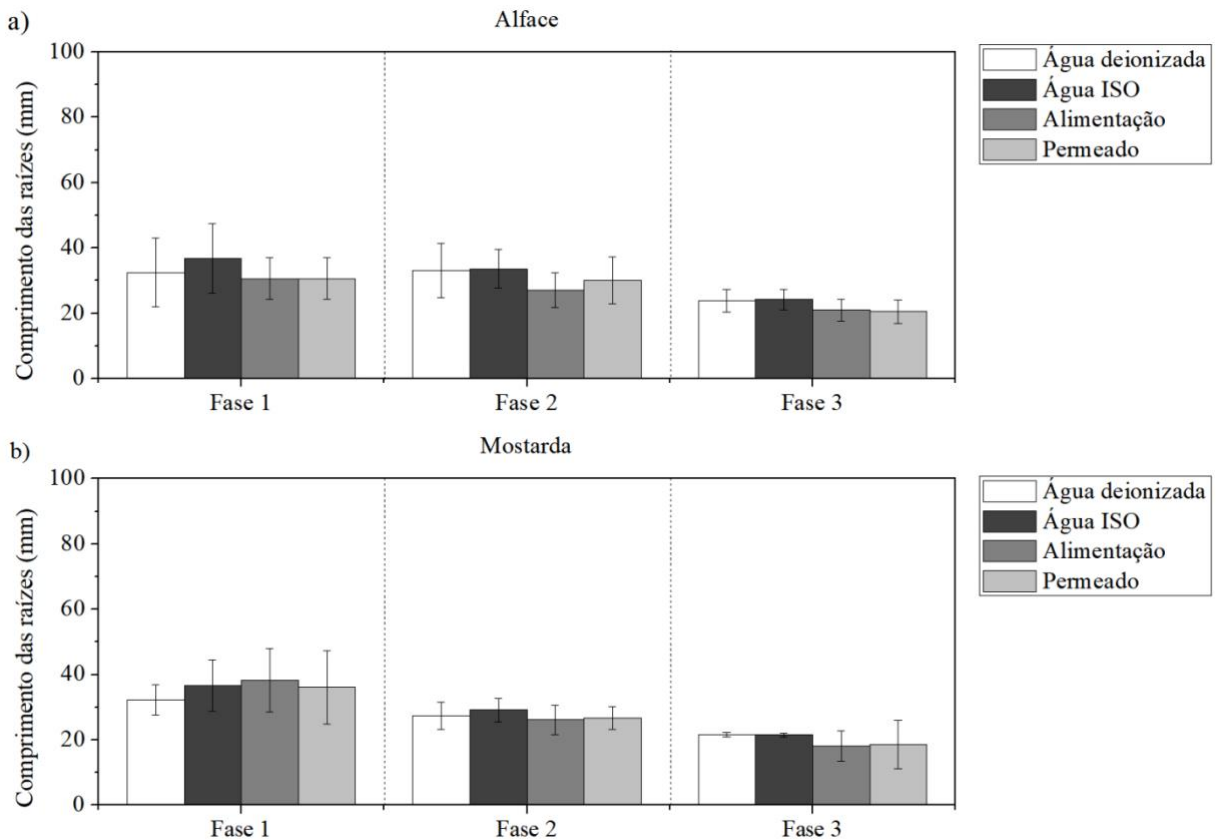
Fonte: Autora (2019).

Matsubara (2018) avaliou a remoção de amoxicilina em efluente sintético em MBR. O teste de fitotoxicidade da amoxicilina foi realizado em sementes de alface e mostarda e foram

encontrados resultados semelhantes. Em relação à porcentagem de germinação de sementes, verificou-se que não houve diferença significativa entre as matrizes de água deionizada, afluyente e efluente do sistema para ambas as espécies, sendo que a mostarda (96 %) apresentou maior porcentagem de germinação que a alface (76%). Isto posto, sugere-se que a concentração do composto na amostra não interfere na germinação das sementes.

Na Figura 49 são apresentados os comprimentos das raízes germinadas das sementes de alface e mostarda.

Figura 49 - Comprimentos das raízes germinadas das sementes de a) alface e b) mostarda durante as Fases 1, 2 e 3.



Fonte: Autora (2019).

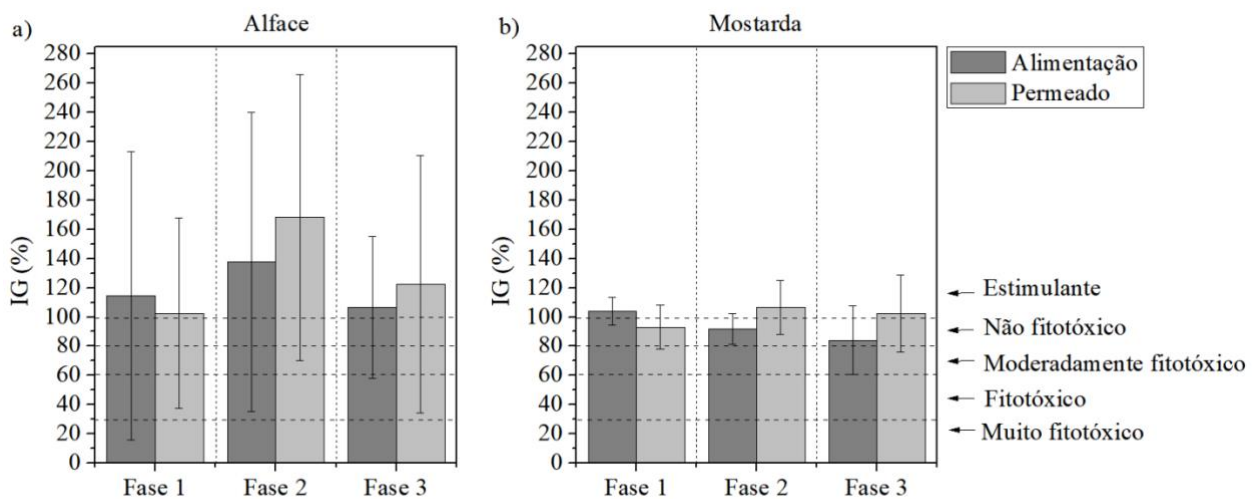
O crescimento vegetativo das amostras de alface e mostarda apresentou diferença significativa ($p > 0,05$), quando realizada a análise estatística entre todas as matrizes das três fases. No caso das sementes de alface, os testes estatísticos mostraram que a alimentação das Fases 2 e 3 são significativamente iguais ($p = 0,105$) e todas as amostras de permeado são significativamente diferentes ($p < 0,05$). Já para a espécie de mostarda, a análise estatística indicou que tanto a

alimentação possui médias significativamente diferentes ($p < 0,05$) para todas as fases e as amostras das Fases 2 e 3 de permeado são significativamente iguais ($p = 0,080$).

Nota-se que, quando analisado o número de sementes germinadas, não houve distinção entre as Fases 1, 2 e 3. Porém, na análise de crescimento das raízes, pode-se perceber um efeito inibitório, sendo que a alimentação média para a alface e mostarda, respectivamente, na Fase 1 foi de $(30,6 \pm 6,3)$ mm e $(38,3 \pm 9,8)$ mm, na Fase 2 foi de $(27,1 \pm 4,4)$ mm e $(26,2 \pm 4,3)$ mm e na Fase 3 foi de $(21,0 \pm 3,4)$ mm e $(18,1 \pm 4,6)$ mm. Enquanto o crescimento vegetativo médio do permeado para a alface e mostarda, respectivamente, na Fase 1 foi de $(30,6 \pm 6,3)$ mm e $(36,1 \pm 11,3)$ mm, na Fase 2 foi de $(30,1 \pm 7,1)$ mm e $(26,7 \pm 3,4)$ mm e na Fase 3 foi de $(20,6 \pm 3,6)$ mm e $(18,7 \pm 7,4)$ mm. De acordo com Khan *et al.* (2018), é possível que as sementes criem uma barreira entre o embrião da planta e o meio de cultura, dificultando a penetração dos contaminantes que afetariam a germinação. Quando as raízes embrionárias começam a se desenvolver, estas entram em contato direto com as matrizes expostas e a absorção afeta o crescimento das raízes.

Assim, para averiguar o efeito destes padrões, a Figura 50 apresenta os índices de germinação das espécies de alface e mostarda, que leva em consideração os valores de germinação de sementes e crescimento da raiz em relação ao padrão de referência.

Figura 50 - Índice de germinação das sementes de a) alface e b) mostarda durante as Fases 1, 2 e 3.



Fonte: Autora (2019).

A partir da Figura 50, é possível verificar o efeito fitotoxicológico das matrizes nas Fases 1, 2 e 3. No caso da espécie de alface, embora a análise estatística não tenha identificado diferença entre as amostras ($p > 0,05$) devido à variabilidade dos dados, observa-se que, na Fase 2, o IG sugere que as amostras estimularam a germinação e o crescimento das raízes em relação às Fases 1 e 3. Além disso, percebe-se que algumas amostras atingiram valores classificados como muito fitotóxicos, fitotóxicos e moderadamente fitotóxicos. Quanto à espécie de mostarda, o teste estatístico revelou que não houve diferença significativa entre os valores da alimentação e do permeado das três fases ($p > 0,05$). Porém, nota-se que a alimentação da Fase 1 estimulava a germinação e o crescimento das raízes e as outras fases não tiveram este comportamento.

Em relação à presença dos contaminantes de interesse emergente, as suas características físico-químicas podem interferir na penetração pela biomembrana. A hidrofobicidade é um fator que influencia a fitotoxicidade em relação ao crescimento vegetativo. Os compostos com $pK_{ow} > 3$ são predominantemente retidos na raiz ou na matéria orgânica em torno da raiz, devido a sua maior lipofilicidade. Em contrapartida, os compostos com $pK_{ow} < 1$ são mais preferivelmente ligados à fração aquosa e ao teor de água na planta (PAN; CHU, 2016). Desta forma, sugere-se que os contaminantes de interesse emergente que possuem maior contribuição quanto à sorção para os efeitos fitotoxicológicos são o diclofenaco, o E2, o EE2 e a amoxicilina, nesta ordem.

Por fim, embora as amostras de alimentação e permeado não tenham apresentado efeitos fitotóxicos significativos para as espécies estudadas, a irrigação realizada com águas residuárias com presença de contaminantes de interesse emergente pode favorecer a sua permanência no solo e ocasionar riscos ao ambiente terrestre. Vale destacar que a fitotoxicidade dos compostos para o crescimento da planta, além de depender da concentração a qual a cultura é exposta, leva em consideração também os tipos de tecidos, estágios fisiológicos e espécies de plantas (PAN; CHU, 2016).

6 CONCLUSÕES

O sistema AFMBR foi capaz de produzir um efluente de elevada qualidade em relação à eficiência de remoção de matéria orgânica, em torno de 95% que representa cerca de 30 mg L⁻¹ de DQO nas Fases 1, 2 e 3, independente da concentração no afluente, com cerca de 40 % de produção de metano. Destaca-se que não houve inibição da remoção de matéria orgânica pela biomassa com

a adição dos contaminantes de interesse emergente, visto que a elevada eficiência se manteve também durante as Fase 2 e 3.

Quanto aos contaminantes de interesse emergente, o AFMBR apresentou maior eficiência de remoção para o diclofenaco, E2, EE2 e amoxicilina, nesta ordem. A eficiência de remoção das Fases 2 e 3 foram, respectivamente, 90 % e 82 % para o diclofenaco, 71 % e 70 % para o E2, 37 % e 52 % para o EE2 e, 11 % e 23 % para a amoxicilina. Não foram identificadas diferenças significativas entre as remoções das Fases 2 e 3, sugerindo que não houve diminuição da eficiência com a redução do TDH. O mecanismo que teve maior contribuição para a remoção de todos os contaminantes de interesse emergente foi a biodegradação junto com outras contribuições não quantificadas, seguido do processo de sorção. Acredita-se que a hidrofobicidade dos compostos tenha influenciado a remoção por esses dois mecanismos.

As análises de fitotoxicidade demonstraram que a quantidade de sementes germinadas não foi influenciada pela matriz das amostras a quais estavam expostas, pois as sementes criam uma barreira entre o embrião da planta e o meio de cultura. Por outro lado, o crescimento das raízes pode ser influenciado pelo meio devido ao seu contato direto com as amostras. Assim, observou-se efeito inibitório do crescimento das raízes de alface mostarda com a presença de contaminantes de interesse emergente nas Fase 2 e 3. Contudo, quando calculado o índice de germinação, somente a espécie de mostarda apresentou inibição nestas duas fases.

Por fim, pode-se concluir que o AFMBR pode ser aplicado ao tratamento de CE sem impacto significativo à biomassa anaeróbia. Visto que não houveram diferenças significativas de remoção de matéria orgânica e contaminantes emergentes, bem como a atenuação dos níveis de fitotoxicidade, entre as Fases 2 e 3, o AFMBR poderia ser operado com o TDH de 6 h, tendo capacidade de tratar o efluente com maior vazão.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 274–298, 2017.
- ALAVIAN-GHAVANINI, A.; RÜEGG, J. Understanding Epigenetic Effects of Endocrine Disrupting Chemicals: From Mechanisms to Novel Test Methods. **Basic and Clinical Pharmacology and Toxicology**, v. 122, n. 1, p. 38–45, 2018.
- ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; LEMA, J.; OMIL, F. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 297–306, 2018.
- APHA, A. W. W. A. WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater, v. 22, 2012.
- AQUINO, S. F. de; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.
- ASLAM, M.; KIM, J. Investigating membrane fouling associated with GAC fluidization on membrane with effluent from anaerobic fluidized bed bioreactor in domestic wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, 2017.
- ASLAM, M.; MCCARTY, P. L.; BAE, J.; KIM, J. The effect of fluidized media characteristics on membrane fouling and energy consumption in anaerobic fluidized membrane bioreactors. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 10–15, 2014.
- BAE, J.; SHIN, C.; LEE, E.; KIM, J.; MCCARTY, P. L. Anaerobic treatment of low-strength wastewater: A comparison between single and staged anaerobic fluidized bed membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 165, n. C, p. 75–80, 2014.
- BEAMAN, J.; CO-CHAIR, W.; EIGNOR, D.; HUFF, L. AQUATIC LIFE CRITERIA FOR CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN Prepared by the. **Us-Epa**, p. 46, 2008.
- BELO, S. R., 2011. Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, 79 p.
- BERKESSA, Y. W.; YAN, B.; LI, T.; TAN, M.; SHE, Z.; JEGATHEESAN, V.; JIANG, H.; ZHANG, Y. Novel anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) design for wastewater treatment at long HRT and high solid concentration. **Bioresource Technology**, v. 250, n. November 2017, p. 281–289, 2018.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.
- BITTENCOURT, S.; AISSÉ, M. M.; SERRAT, B. M.; AZEVEDO, J. C. R. de. Sorção de

- poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 43–53, 2016.
- CAMPOS, J. R. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999, 464 p.
- CERON, L. P. Contaminação de água por descarte de fármacos. Brasil: **Revista TAE**, 2011.
- CHARFI, A.; PARK, E.; ASLAM, M.; KIM, J. Particle-sparged anaerobic membrane bioreactor with fluidized polyethylene terephthalate beads for domestic wastewater treatment: Modelling approach and fouling control. **Bioresource Technology**, v. 258, n. December 2017, p. 263–269, 2018.
- CHEN, C.; GUO, W.; NGO, H. H.; LEE, D. J.; TUNG, K. L.; JIN, P.; WANG, J.; WU, Y. Challenges in biogas production from anaerobic membrane bioreactors. **Renewable Energy**, v. 98, p. 120–134, 2016.
- CHEN, W.-H.; WONG, Y.-T.; HUANG, T.-H.; CHEN, W.-H.; LIN, J.-G. Removals of pharmaceuticals in municipal wastewater using a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 140, p. 29–36, 1 maio 2019.
- CHEN, Z.; WANG, H.; CHEN, Z.; REN, N.; WANG, A.; SHI, Y.; LI, X. Performance and model of a full-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) to treat the pharmaceutical wastewater containing 6-APA and amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 905–913, 30 jan. 2011.
- CHENG, D.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIU, Y.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; NGHIEM, L. D.; ZHOU, J.; NI, B. Anaerobic membrane bioreactors for antibiotic wastewater treatment: Performance and membrane fouling issues. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 714–724, 1 nov. 2018.
- CHERNICHARO, C.A.L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Vol. 5 – Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte: Segrac, 1997. 246 p.
- CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO. The 16 new POPs. In: An Introduction to the Chemicals Added to the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants by the Conference of the Parties, p. 25, 2017.
- CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO. [WWW Document], 2010. Stock. Conv. Persistent Org. Pollut. (POPs). Text Annex. 2010.
- CORNELISSEN, E.R. BUGGENHOUT, S.V. ERMEN, S.V. SMEDT, M. D.; IMPE, V.J. KONING, J. Anaerobic treatment of brewery wastewater with an internal membrane bioreactor. *Meded.Gent.Fak.Landbouwkd.Toegep.Biol. Wet.*, v. 66, p. 135-138, 2001.
- CRONE, B. C.; GARLAND, J. L.; SORIAL, G. A.; VANE, L. M. Significance of dissolved

- methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review. **Water Research**, v. 104, p. 520–531, 1 nov. 2016.
- DE MES, T.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α - ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 4, n. 4, p. 275–311, 2005.
- DESCHAMPS, E.; VASCONCELOS, O.; LANGE, L.; DONNICI, C. L.; SILVA, M. C. da; SALES, J. A. Management of effluents and waste from pharmaceutical industry in Minas Gerais, Brazil. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 48, n. 4, p. 727–736, dez. 2012.
- DUTTA, K.; LEE, M. Y.; LAI, W. W. P.; LEE, C. H.; LIN, A. Y. C.; LIN, C. F.; LIN, J. G. Removal of pharmaceuticals and organic matter from municipal wastewater using two-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 165, n. C, p. 42–49, 2014.
- EBELE, A. J.; ABOU-ELWafa ABDALLAH, M.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017.
- EKPEGHERE, K. I.; SIM, W.-J.; LEE, H.-J.; OH, J.-E. Occurrence and distribution of carbamazepine, nicotine, estrogenic compounds, and their transformation products in wastewater from various treatment plants and the aquatic environment. **Science of The Total Environment**, v. 640–641, p. 1015–1023, 1 nov. 2018.
- ESLAMIAN, S. **Urban Water Reuse**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2016.
- EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOY, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 905–926, 2015.
- FABBRI, E.; FRANZELLITTI, S. Human pharmaceuticals in the marine environment: Focus on exposure and biological effects in animal species. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 799–812, 2016.
- FAN, H.; LI, J.; ZHANG, L.; FENG, L. Contribution of sludge adsorption and biodegradation to the removal of five pharmaceuticals in a submerged membrane bioreactor. v. 88, p. 101–107, 2014.
- FATTA-KASSINOS, D.; DIONYSIOU, D. D.; KÜMMERER, K. **Wastewater Reuse and Current Challenges**. [s.l: s.n.]v. 44
- FATTA-KASSINOS, D.; KALAVROUZIOY, I. K.; KOUKOYLAKIS, P. H.; VASQUEZ, M. I. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 19, p. 3555–3563, 1 set. 2011.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic**

- Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122–159, 2006.
- FERRER, J.; PRETEL, R.; DURÁN, F.; GIMÉNEZ, J. B.; ROBLES, A.; RUANO, M. V.; SERRALTA, J.; RIBES, J.; SECO, A. Design methodology for submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBR): A case study. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 378–386, 12 fev. 2015.
- GAO, D. W.; HU, Q.; YAO, C.; REN, N. Q.; WU, W. M. Integrated anaerobic fluidized-bed membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 362–368, 2014.
- GHATTAS, A. K.; FISCHER, F.; WICK, A.; TERNES, T. A. Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment. **Water Research**, v. 116, p. 268–295, 2017.
- GONZALEZ-GIL, L.; MAURICIO-IGLESIAS, M.; SERRANO, D.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Role of methanogenesis on the biotransformation of organic micropollutants during anaerobic digestion. **Science of The Total Environment**, v. 622–623, p. 459–466, 1 maio 2018.
- GONZALEZ-GIL, L.; PAPA, M.; FERETTI, D.; CERETTI, E.; MAZZOLENI, G.; STEIMBERG, N.; PEDRAZZANI, R.; BERTANZA, G.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Is anaerobic digestion effective for the removal of organic micropollutants and biological activities from sewage sludge? **Water Research**, v. 102, p. 211–220, 2016.
- GONZÁLEZ-MARIÑO, I.; QUINTANA, J. B.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). **Water Research**, v. 45, n. 20, p. 6770–6780, 15 dez. 2011.
- HAANDEL, A.C. e LETTINGA, G. Tratamento anaeróbico de esgotos: Um manual para regiões de clima quente, Campina Grande - Paraíba, 1994, 240p.
- HAMZA, R. A.; IORHEMEN, O. T.; TAY, J. H. Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. **Environmental Technology and Innovation**, v. 5, p. 161–175, 2016.
- HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK (HSDB). U.S. National Library of Medicine. Toxicology Data Network. Disponível em: < <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>>. Acesso em: Julho de 2019.
- HEO, J.; FLORA, J. R. V.; HER, N.; PARK, Y.-G.; CHO, J.; SON, A.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17 β -estradiol in single walled carbon nanotubes–ultrafiltration (SWNTs–UF) membrane systems. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 39–52, 27 abr. 2012.
- HIRTE, K.; SEIWERT, B.; SCHÜÜRMAN, G.; REEMTSMA, T. New hydrolysis products of the beta-lactam antibiotic amoxicillin, their pH-dependent formation and search in municipal wastewater. **Water Research**, v. 88, p. 880–888, 1 jan. 2016.

- HO, J.; SUNG, S. Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2191–2196, 2010.
- HÖRSING, M.; LEDIN, A.; GRABIC, R.; FICK, J.; TYSKLIND, M.; JANSEN, J. la C.; ANDERSEN, H. R. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4470–4482, 1 out. 2011.
- HU, Y.; WANG, X. C.; NGO, H. H.; SUN, Q.; YANG, Y. Anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment: A review. **Bioresource Technology**, v. 247, n. June 2017, p. 1107–1118, 2018.
- HUANG, B.; WANG, H.-C.; CUI, D.; ZHANG, B.; CHEN, Z.-B.; WANG, A.-J. Treatment of pharmaceutical wastewater containing β -lactams antibiotics by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 238–247, 1 jun. 2018.
- HUANG, L.; WANG, M.; SHI, C.; HUANG, J.; ZHANG, B. Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 13–15, p. 2678–2687, 2014.
- HUNTER, C. Fitotoxicidade de água superficial da Região Metropolitana de São Paulo utilizando bioensaio com *Sinapis alba*. *Acta Brasiliensis*; v. 2 n. 2 (2018)
- JUDD, S.; JUDD, C. B. T.-T. M. B. R. B. (Second E. (ed.). Chapter 2 - Fundamentals. In: Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. p. 55–207.
- KERČMAR, J.; PINTAR, A. Support material dictates the attached biomass characteristics during the immobilization process in anaerobic continuous-flow packed-bed bioreactor. **Anaerobe**, v. 48, p. 194–202, 2017.
- KHAN, A. H.; LIBBY, M.; WINNICK, D.; PALMER, J.; SUMARAH, M.; RAY, M. B.; MACFIE, S. M. Uptake and phytotoxic effect of benzalkonium chlorides in *Lepidium sativum* and *Lactuca sativa*. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 490–497, 15 jan. 2018.
- KIM, J.; KIM, K.; YE, H.; LEE, E.; SHIN, C.; MCCARTY, P. L.; BAE, J. Anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 576–581, 2011.
- KOHATSU, M. Y.; JESUS, T. A.; COELHO, L. H. G.; PEIXOTO, D. C.; POCCIA, G. T.; HUNTER, C. Fitotoxicidade de água superficial da Região Metropolitana de São Paulo utilizando bioensaio com *Sinapis alba*. *Acta Brasiliensis*; v. 2 n. 2 (2018): **Acta BrasiliensisDO - 10.22571/2526-433885** , 28 maio 2018.
- KOMESLI, O. T.; MUZ, M.; AK, M. S.; BAKIRDERE, S.; GOKCAY, C. F. Occurrence, fate and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Turkish wastewater treatment plants. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 202–208, 2015.

- LEI, Z.; YANG, S.; LI, Y. you; WEN, W.; WANG, X. C.; CHEN, R. Application of anaerobic membrane bioreactors to municipal wastewater treatment at ambient temperature: A review of achievements, challenges, and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 267, n. June, p. 756–768, 2018.
- LI, C.; CABASSUD, C.; REBOUL, B.; GUIGUI, C. Effects of pharmaceutical micropollutants on the membrane fouling of a submerged MBR treating municipal wastewater: Case of continuous pollution by carbamazepine. **Water Research**, v. 69, p. 183-194, 2015.
- LI, Y.; HU, Q.; CHEN, C. H.; WANG, X. L.; GAO, D. W. Performance and microbial community structure in an integrated anaerobic fluidized-bed membrane bioreactor treating synthetic benzothiazole contaminated wastewater. **Bioresource Technology**, v. 236, p. 1–10, 2017.
- LIM, M.; AHMAD, R.; GUO, J.; TIBI, F.; KIM, M.; KIM, J. Removals of micropollutants in staged anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 127, p. 162–170, 1 jul. 2019.
- LIN, H.; PENG, W.; ZHANG, M.; CHEN, J.; HONG, H.; ZHANG, Y. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. **Desalination**, v. 314, p. 169–188, 2013.
- LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.
- MA, J.; DAI, R.; CHEN, M.; KHAN, S. J.; WANG, Z. Applications of membrane bioreactors for water reclamation: Micropollutant removal, mechanisms and perspectives. **Bioresource Technology**, n. June, p. 0–1, 2018.
- MAAZ, M.; YASIN, M.; ASLAM, M.; KUMAR, G.; ATABANI, A. E.; IDREES, M.; ANJUM, F.; JAMIL, F.; AHMAD, R.; KHAN, A. L.; LESAGE, G.; HERAN, M.; KIM, J. Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: Novel configurations, fouling control and energy considerations. **Bioresource Technology**, v. 283, p. 358–372, 1 jul. 2019.
- MARCELINO, R. B. P.; ANDRADE, L. N.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; BARBOSA, M. L. T.; LOPES, R. P.; REIS, B. G.; LEÃO, M. M. D.; MARCELINO, R. B. P.; ANDRADE, L. N.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; BARBOSA, M. L. T.; LOPES, R. P.; REIS, B. G.; LEÃO, M. M. D. EVALUATION OF AEROBIC AND ANAEROBIC BIODEGRADABILITY AND TOXICITY ASSESSMENT OF REAL PHARMACEUTICAL WASTEWATER FROM INDUSTRIAL PRODUCTION OF ANTIBIOTICS. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 445–452, set. 2016.
- MARTÍN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E.; Multi-residue method for the analysis of pharmaceutical compounds in sewage sludge, compost and sediments by sonication-assisted extraction and LC determination. **J. Sep. Sci.**, 33, 1760–1766, 2010.

- MATSUBARA, M. E. **Remoção do antibiótico amoxicilina por biorreator com membrana operado em regime de pré-desnitrificação: avaliação do desempenho, identificação de subprodutos e análises ecotoxicológicas**. 2018. Universidade Federal do ABC, 2018.
- MEI, X.; WANG, Z.; MIAO, Y.; WU, Z. Recover energy from domestic wastewater using anaerobic membrane bioreactor: Operating parameters optimization and energy balance analysis. **Energy**, v. 98, p. 146–154, 2016.
- MELIN, T.; JEFFERSON, B.; BIXIO, D.; THOEYE, C.; DE WILDE, W.; DE KONING, J.; VAN DER GRAAF, J.; WINTGENS, T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 187, n. 1-3, p.271-282, fev. 2006.
- MELO-GUIMARÃES, A.; TORNER-MORALES, F. J.; DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; JIMÉNEZ-CISNEROS, B. E. Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 4, p. 877–885, 2013.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5. ed. Mcgraw Hill, 2016. 2016 p.
- MONSALVO, V. M.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; LE-CLECH, P. Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. **Water Research**, v. 49, p. 103–112, 2014.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. U.S. National Library of Medicine. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: Julho de 2019.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Water Reuse: Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater Committee**. [s.l: s.n.]
- OLIVEIRA, L. L. D. E. Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e Caracterização Microbiana em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado. **Glass**, p. 178, 2010.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU. World Population Prospects: the 2015 Revision. 2015.
- OZGUN, H.; DERELI, R. K.; ERSAHIN, M. E.; KINACI, C.; SPANJERS, H.; VAN LIER, J. B. A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment: Integration options, limitations and expectations. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 89–104, 2013.
- PAN, M.; CHU, L. M. Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 228–237, 1 abr. 2016.
- PARK, J.; YAMASHITA, N.; PARK, C.; SHIMONO, T.; TAKEUCHI, D. M.; TANAKA, H. Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: Comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes. **Chemosphere**, v. 179, p. 347-358, 2017.

- PATERAKIS, N.; CHIU, T. Y.; KOH, Y. K. K.; LESTER, J. N.; MCADAM, E. J.; SCRIMSHAW, M. D.; SOARES, A.; CARTMELL, E. The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 88–95, 2012.
- PÉREZ-PARADA, A.; AGÜERA, A.; DEL MAR GÓMEZ-RAMOS, M.; GARCÍA-REYES, J. F.; HEINZEN, H.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Behavior of amoxicillin in wastewater and river water: Identification of its main transformation products by liquid chromatography/electrospray quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 25, n. 6, p. 731–742, 2011.
- POIRIER-LARABIE, S.; SEGURA, P. A.; GAGNON, C. Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions. **Science of The Total Environment**, v. 557–558, p. 257–267, 1 jul. 2016.
- QIN, L.; ZHANG, Y.; XU, Z.; ZHANG, G. Advanced membrane bioreactors systems: New materials and hybrid process design. **Bioresource Technology**, v. 269, p. 476–488, 1 dez. 2018.
- RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.
- SCOPUS. Analyze search results. Disponível em: <
<https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=57703a6e7e07b006838beb4cd7e75213&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28anaerobic+membrane+bioreactor%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=44&count=1951&analyzeResults=Analyze+results&txGid=fdc7f00627167c6ab19180e342c5b51>>. Acesso em: Julho de 2019.
- SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, n. June, p. 223–233, 2018.
- SHIN, C.; KIM, K.; MCCARTY, P. L.; KIM, J.; BAE, J. Integrity of hollow-fiber membranes in a pilot-scale anaerobic fluidized membrane bioreactor (AFMBR) after two-years of operation. **Separation and Purification Technology**, v. 162, p. 101–105, 2016.
- SKOUTERIS, G.; HERMOSILLA, D.; LÓPEZ, P.; NEGRO, C.; BLANCO, Á. Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 138–148, 2012.
- SMITH, A. L.; STADLER, L. B.; LOVE, N. G.; SKERLOS, S. J.; RASKIN, L. Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 122, p. 149–159, 2012.
- SONG, X.; LUO, W.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D. Resource

- recovery from wastewater by anaerobic membrane bioreactors: Opportunities and challenges. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 669–677, 1 dez. 2018a.
- SONG, X.; LUO, W.; MCDONALD, J.; KHAN, S. J.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. An anaerobic membrane bioreactor – membrane distillation hybrid system for energy recovery and water reuse: Removal performance of organic carbon, nutrients, and trace organic contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 628–629, p. 358–365, 1 jul. 2018b.
- SONG, X.; LUO, W.; MCDONALD, J.; KHAN, S. J.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. An anaerobic membrane bioreactor – membrane distillation hybrid system for energy recovery and water reuse: Removal performance of organic carbon, nutrients, and trace organic contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 628–629, p. 358–365, 1 jul. 2018c.
- SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146–162, 15 fev. 2018.
- SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Degradation of caffeine by advanced oxidative processes: O_3 and O_3/UV . **Ozone: Science and Engineering**, v. 37, n. 4, p. 379–384, 2015.
- STUNGES, G. M.; MARTIN, C. S.; RUIZ, G. C. M.; OLIVEIRA, O. N.; CONSTANTINO, C. J. L.; ALESSIO, P. Interaction between 17 α -ethynylestradiol hormone with Langmuir monolayers: The role of charged headgroups. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 158, p. 627–633, 1 out. 2017.
- SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; CHEN, W.; YU, G. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 8, p. 3341–3348, 2011.
- SUBTIL, E. L.; HESPANHOL, I.; SILVA, M. V. Um novo paradigma para o planejamento do saneamento: do tratamento de esgotos à recuperação sustentável de recursos. In: MANTOVANI, W.; CARDOSO, A. O.; BENASSI, R. F.; SUBTIL, E. L. (Org.). *Ciência e tecnologia ambiental: conceitos e perspectivas*. São Bernardo do Campo, SP: EdUFABC, 2016, p. 319–341.
- TAMBOSI, J. L.; SENA, R. F.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; JOSÉ, H. J.; SCHRODER, H. F.; MOREIRA, R. F. P. M. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. **Desalination**, v. 261, p. 148–156, 2010.
- TEODOSIU, C.; GILCA, A. F.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210–1221, 2018.
- TERASAKI, M.; KAMATA, R.; SHIRAISHI, F.; MAKINO, M. Evaluation of the estrogenic activity of parabens and their chlorinated derivatives by using yeast two-hybrid assay and the enzyme-linked immunosorbent assay. **Environ Toxicol Chem** 2009a;28:204–8

- TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; BUELNA, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1–12, 2017.
- UNIÃO EUPEIA. Diretiva 2013/39/UE, de 12 de agosto de 2013. Altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. Jornal Oficial da União Europeia, 24 de agosto de 2013.
- UNIÃO EUROPEIA. Water Framework Directive Watch List Method: Analysis of 17 β -estradiol and estrone. 2016.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Linder, G., J. Greene, H. Ratsch, J. Nwosu, S. Smith, and D. Wilborn. Seed germination and root elongation toxicity tests in 99 hazardous waste site evaluation: methods development and applications. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/D-89/109 (NTIS PB90113184), 1989.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). United States. Guidelines for Water Reuse. Washington, D.c: Cdm Smith, 2012. 643 p.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). United States. White Paper: Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern – Part I: General challenges and recommendations. Washington, D.C.: OW/ORD Emerging Contaminants Workgroup, 2008. 86 p.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Priority Pollutant List. Effluent Guidelines, p. 2, 2014.
- VALLEJO-RODRÍGUEZ, R.; MURILLO-TOVAR, M.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; LEÓN-BECERRIL, E.; LÓPEZ-LÓPEZ, A. Assessment of the kinetics of oxidation of some steroids and pharmaceutical compounds in water using ozone. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 316–323, 1 mar. 2014.
- WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620–640, 2016.
- WIJEKON, K. C.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; HAO H. NGO, H. H.; NGHIEM, L. D. The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 247-254, 2013.
- WIJEKON, K. C.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Development of a predictive framework to assess the removal of trace organic chemicals by anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 391–398, 2015.
- WILKINSON, J. L.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 336–381, 2016.

- WU, B.; WONG, P. C. Y.; FANE, A. G. The potential roles of granular activated carbon in anaerobic fluidized membrane bioreactors: effect on membrane fouling and membrane integrity. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 6, p. 1450–1459, 6 fev. 2015.
- XIAO, Y.; YAOHARI, H.; ARAUJO, C. De; CHAU, C.; STUCKEY, D. C. Removal of selected pharmaceuticals in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) with / without powdered activated carbon (PAC). **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 335–345, 2017.
- YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K. H.; KWON, E. E.; TSANG, Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, 2017.
- YOO, R.; KIM, J.; MCCARTY, P. L.; BAE, J. Anaerobic treatment of municipal wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) system. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 133–139, 2012.